ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAR 19 '65

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

80. BAND, 1. HEFT
MIT 25 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM FEBRUAR 1949)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1949

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 10. u. 24. II., 10. u. 24. III., 28. IV., 12. V., 9. u. 23. VI.

Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie".

2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften; je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt, oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächlich Richtigstellungen enthalten.

4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in der in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.

5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währingerstraße 38 (Tel. A 10-4-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Beifügung) im „Anzeiger der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", der unmittelbar nach jeder

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

80. Band / 1. Heft

Seite

Brandstätter, Maria. Zur isomorphen Vertretbarkeit der Halogene 1

Machek, G. Zur Kenntnis der Dioxyditolylsulfone. (1. Mitteilung) 9

Skrabal, A. Die Kettenreaktionen, anders gesehen 21

Dischendorfer, O. und **W. Limontschew.** Über die Kondensation von Benzoin und Hydrochinon. 2. Mitteilung: Über einige Abbauprodukte des lin.- und ang.-Parabenzo-tetraphenyl-difurfurans 58

Schauenstein, E. Absorptionsspektrographische Studien an l-Ascorbinsäure II. 70

Konopik, N. und **G. Schütz.** Zur Kenntnis des Na_2S in wäßriger Lösung. I. Mitteilung: Dichte und Löslichkeit 89

Pailer, M. und **K. Porschinski.** Über Brechwurzelalkaloide. IV. Mitteilung: Die Konstitution des Emetins 94

Pailer, M. und **K. Porschinski.** Über Brechwurzelalkaloide. V. Mitteilung: Die Konstitution des Cephaelins 101

Breitenbach, J. W. und **G. Bremer.** Über den Kettenabbruch durch Peroxyde bei der Polymerisation des Styrols 107

Galinovsky, F. und **G. Kainz.** Synthese des d-Sparteins und l-Sparteins 112

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zur isomorphen Vertretbarkeit der Halogene.

Von

Maria Brandstätter.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1948.)

Die Vertretbarkeit der Halogene im organischen Molekülgitter ist bekannt und vielfach bewiesen. Aus dem in den Tabellen von *Landolt-Börnstein* vorliegenden Material geht hervor, daß neben lückenloser Mischkristallbildung auch häufig beschränkte Mischbarkeit auftritt.

Im Schrifttum wurde mehrfach darauf hingewiesen, daß beschränkte Mischbarkeit bei organischen Verbindungen hauptsächlich auf Isodimorphie[1, 2, 3] zurückzuführen ist. Beispiele in der Reihe der Halogensubstituierten Verbindungen wurden in dem System p-Bromjodbenzol : p-Dijodbenzol[4] und Pikrylchlorid : Pikrylbromid[5] beschrieben.

Im folgenden werden neue Beispiele für isomorphe und isodimorphe Vertretbarkeit der Halogene im organischen Molekülgitter beschrieben. Von den zehn untersuchten Stoffpaaren zeigen nur drei Isomorphie der stabilen Formen, die übrigen sieben gekreuzte Isodimorphie.[3] In einem Fall der ersten Gruppe konnte gleichlaufende Isodimorphie[3] beobachtet werden. Ein System zeigt eine stabilisierte Zwischenphase.[6]

Einige der angeführten Diagramme sind in der Literatur bereits bekannt. Da ihre Deutung aber nicht dem tatsächlichen Verhalten entspricht, erschien eine Neubearbeitung angebracht.

---

[1] *P. Groth*, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie. München-Berlin. 1929. — *G. Bruni*, Feste Lösungen. Stuttgart. 1911.

[2] *L.* und *A. Kofler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1649 (1942).

[3] *L.* und *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.

[4] *M. Brandstätter*, Z. physik. Chem. **192**, 82 (1943).

[5] *A. Kofler*, Mikrochem. **33**, 244 (1947).

[6] *A. Kofler*, Z. Elektrochem. **50**, 104 (1944).

In der untenstehenden Zusammenstellung soll in jedem System die zuerst genannte Komponente A, die zweite B genannt werden, ferner werden die Modifikationen in absteigender Reihenfolge ihrer Schmelzpunkte mit I, II, III usw. bezeichnet. Der zu lückenloser Mischbarkeit befähigte Grad von Strukturanalogie wird durch ein Gleichheitszeichen zwischen den betreffenden Formen angedeutet.

1. Bromacetamid : Chloracetamid (Typ. I *Roozeboom*). A = B.
2. p-Chlorjodbenzol : p-Bromjodbenzol (Typ. I). A = B.
3. Bromacetanilid : Chloracetanilid (Typ. I). A I = B I, A II = B II.
4. p-Dichlorbenzol : p-Chlorjodbenzol (Typ. III + Typ. IV). A II = = B I.
5. p-Dichlorbenzol : p-Chlorbrombenzol (Typ. V). A II = B I.

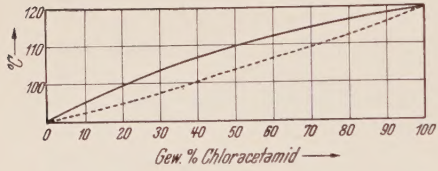


Abb. 1. Bromacetamid : Chloracetamid.

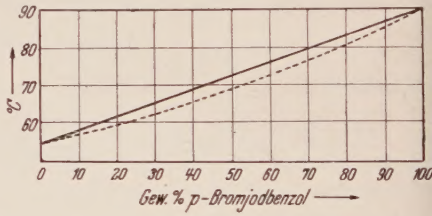


Abb. 2. p-Chlorjodbenzol : p-Bromjodbenzol.

6. p-Dichlorbenzol : p-Dibrombenzol (Typ. V). A II = B I.
7. m-Jodnitrobenzol : m-Chlornitrobenzol (Typ. V). A II = B I.
8. m-Jodnitrobenzol : m-Bromnitrobenzol (Typ. V). A II = B I.
9. p-Chlorbenzoesäuremethylester : p-Brombenzoesäuremethylester (Typ. IV). A II = B I.
10. p'-Chlorchalkon : p'-Bromchalkon (Typ. IV + Typ. IV). A I = = B III, A II = B II.

1. *Bromacetamid* : *Chloracetamid* (Abb. 1). Die beiden Stoffe sind vollständig mischbar nach Typ. I. Da die Unterkühlbarkeit der Schmelzen sehr gering ist, konnten keine polymorphen Formen zur Beobachtung gelangen. A = 90°, B = 120°.

2. *p-Chlorjodbenzol* : *p-Bromjodbenzol* (Abb. 2). Dieses Diagramm zeigt ebenfalls vollständige Mischkristallbildung nach Typ. I. Auch hier konnte infolge spontaner Kristallisation keine zweite Mischungsreihe beobachtet werden. Mod. II des p-Bromjodbenzols ist nur im Kontaktpräparat mit p-Dijodbenzol zu erhalten.[4] Versuche, auf diesem Umwege auch im p-Chlorjodbenzol eine korrespondierende Form zu erzielen, gelangen nicht. A = 55°, B I = 90°, B II = 88°.

3. *p-Bromacetanilid* : *p-Chloracetanilid* (Abb. 3). Beide Stoffe sind

dimorph; die Schmelzpunkte der beiden Formen von A liegen bei 176° und 162°, die von B bei 168° und 157°.[7]

Die Mikrothermoanalyse ergab lückenlose Mischkristallbildung nach Typ. I zwischen den beiden höher schmelzenden Formen. Wird ein vollständig geschmolzenes Kontaktpräparat von B aus zum Erstarren gebracht, so wachsen die Kristalle B I (176°) durch die Mischzone durch und bringen A in Mod. I (162°) zur Kristallisation. Auch die beiden tiefer schmelzenden Mod. bilden eine Mischungsreihe. Allerdings läßt sich diese Isomorphie durch das Kontaktpräparat nicht belegen, weil aus der Schmelze von B hauptsächlich B I kristallisiert. Da die Gemische aber zu einheitlichen Kristallen der Mod. A II = B II zum Erstarren gebracht werden können und die Schmelzpunkte dieser Mischglieder kontinuierlich ansteigen, liegt wohl gleichlaufende Isodimorphie vor.

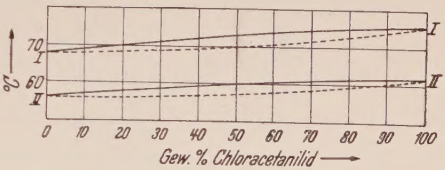


Abb. 3. p-Bromacetanilid : p-Chloracetanilid.

Nach den kristallographischen Angaben des Schrifttums[8] besteht entgegen dem Ergebnis der Thermoanalyse zwischen den Kristallformen der beiden Stoffe keine Analogie. Der Grund dafür ist der, daß für die Messungen bei B nicht die höher schmelzende Mod. verwendet wurde, sondern die aus Alkohol und anderen Lösungsmitteln kristallisierende Mod. II. Diese ist bei Temperaturen bis über 100° äußerst stabil, wird aber bei steigender Temperatur mit großer Geschwindigkeit in B I umgewandelt, so daß ihr Schmelzpunkt nur unter Anwendung eines Kunstgriffes zu bestimmen war.[7] Versuche einer Rückverwandlung von B I in B II verliefen ergebnislos. Es dürfte sich hier um einen ähnlichen Fall handeln, wie *A. Kofler*[9] kürzlich beim Veronal beschrieben hat, wobei das aus Alkohol gereinigte Handelspräparat immer aus Form II besteht.

4. *p-Dichlorbenzol : p-Chlorjodbenzol.* A besitzt nach *F. Wallerant*[10] drei enantiotrope Mod. Bei den mikroskopischen Untersuchungen wurden zwei beobachtet, deren Schmelzpunkte sich nur um etwa 0,5° unterscheiden und die zueinander im Verhältnis der Enantiotropie stehen. I = 54°, II = 53,5°, U = 29°. Bei p-Chlorjodbenzol wurde nur die stabile Mod. beobachtet (Schmp. 55°), die schon bei geringer Unterkühlung der Schmelze entsteht.

Nach *Nagornow*[11] bilden die beiden Substanzen eine lückenlose Mischkristallreihe nach Typ. III. Die neuerliche Aufnahme des Zustandsdiagrammes auf mikroskopischem Wege ergab ein Diagramm, das Misch-

[7] *A.* und *L. Kofler*, Mh. Chem. **78**, 13 (1948).
[8] *P. Groth*, Chemische Kristallographie, Bd. IV, S. 228. Leipzig. 1917.
[9] Mikrochem. **33**, 4 (1947).
[10] C. R. Acad. Sci. Paris **158**, 385 (1914).
[11] Z. physik. Chem. **75**, 580 (1911).

kristallbildung mit Mischungslücke aufweist. B ist mit der bei Raumtemperatur beständigen Form II von A lückenlos mischbar nach Typ. III. Ein Kontaktpräparat gibt darüber Aufschluß. Läßt man die Kristalle der Substanz B durch die Mischzone weiterwachsen, so erstarrt die Schmelze von A in Mod. II, die sich auch bei spontaner Kristallisation der Schmelze bildet. Beim Erwärmen treten in dem Kristallisat Keime von A I auf, die Mod. II in der Mischzone bis zu dem Punkte K (Abb. 1) umwandeln, in dem sich die beiden Mischkristallreihen schneiden (52°

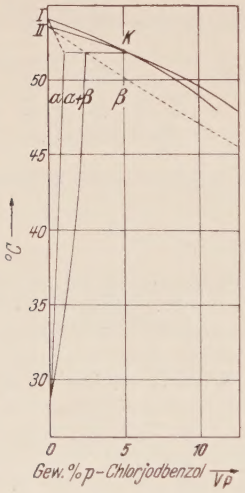


Abb. 4. p-Dichlorbenzol (A): p-Chlorjodbenzol (B). β = A I, α = Mischkristallreihe A II = B.

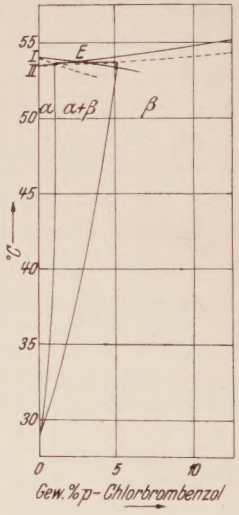


Abb. 5. p-Dichlorbenzol (A): p-Chlorbrombenzol (B). β = A I, α = Mischkristallreihe A II = B.

und 5% B). Das von *Nagornow* bereits beobachtete Minimum liegt im Gebiete der Mischkristallreihe A II = B. Vom Diagramm wurde ebenso wie bei den folgenden Beispielen von mir nur der Teil aufgenommen, der richtigzustellen war.

5. *p-Dichlorbenzol : p-Chlorbrombenzol.* Auch bei diesem System ist im Schrifttum wieder lückenlose Mischkristallbildung beschrieben.[12] Die tatsächlichen Beziehungen sind dieselben wie bei dem vorher behandelten Substanzpaar.

Eine direkte Mischkristallreihe nach Typ. I wird demnach zwischen B (67°) und A II (53,5°) gebildet. Eine von A I (54°) ausgehende Mischkristallreihe schneidet diese Kurve bei 53,7° und 2,5% B. Daraus resultiert ein Typ. V mit Mischungslücke (Abb. 5). Im Kontaktpräparat wachsen die Kristalle von B isomorph in der Mischzone weiter und bringen auch die reine Schmelze von A in Mod. II zum Erstarren. Bei neuerlichem

Erwärmen bildet sich Mod. I und wandelt die Reinsubstanz wie die Mischkristalle bis ins Eutektikum um.

6. *p-Dichlorbenzol : p-Dibrombenzol.* Nach Untersuchungen von *Bruni* und *Gorni*[12] und *Beck* und *Ebbinghaus*[13] liegt im System p-Dichlorbenzol : p-Dibrombenzol eine kontinuierliche Mischungsreihe vor. *Beck* und *Ebbinghaus* nehmen außerdem eine zweite vollständige Mischungsreihe zwischen zwei instabilen Formen der beiden Substanzen an. Die eigenen Untersuchungen ergaben Mischbarkeit mit Mischungslücke nach Typ. V. B ist mit der bei Raumtemperatur beständigen Mod. II von A (53,5°) lückenlos mischbar. Läßt man ein Kontaktpräparat von B aus kristallisieren, so erstarrt nach isomorphem Durchwachsen der Mischzone die Schmelze von A zu Mod. II. Beim Erwärmen treten dann Keime von I auf, die A II langsam in A I umwandeln. Das Eutektikum der beiden Mischungsreihen liegt bei 53,7° (Abb. 6).

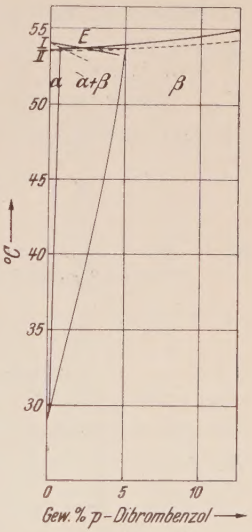


Abb. 6. p-Dichlorbenzol (A) : p-Dibrombenzol (B). β = A I, α = Mischkristallreihe A II = B.

Gemische der beiden Stoffe erstarren alle einheitlich in der Kristallform von B. Ein Gemisch mit 1% B wandelt sich beim Erhitzen noch vollständig in Mischkristalle des Strukturtypus von A I um. Diese Mischkristallreihe kann jedoch nicht über den Schnittpunkt (53,7°, 2% B) hinaus verfolgt werden. Die Stabilitätsgebiete sind in Abb. 6 eingetragen; demnach ist die Form I des p-Dichlorbenzols nur in einem ganz schmalen Bereich beständig.

Das von den oben genannten Autoren[12, 13] gefundene Ergebnis einer lückenlosen Mischkristallbildung stimmt mit den kristallographischen Messungen,[14] die auf Isomorphie schließen lassen, überein, denn sie beziehen sich bei A auf die aus Lösungsmitteln erhaltene Form II. Wegen der Enantiotropie der beiden Formen von A entspricht das Schmelzdiagramm jedoch nicht dem Typ. I, sondern dem Typ. V. Die Richtigstellung war nur mit Hilfe der mikroskopischen Beobachtung möglich, da bei den Makromethoden wegen der geringen Differenz der Schmelzpunkte ($^1/_2$°) und wegen des kleinen Bereiches der Mischungslücke die vorliegenden Verhältnisse nicht erkannt werden können.

---

[12] *G. Bruni* und *F. Gorni*, Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **8 II**, 181 (1899).

[13] Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3870 (1906).

[14] *Jungfleisch* (Kristallbest. von *des Cloizeaux*), Ann. Chim. phys. **15**, (4), 255 (1868). — *Bruni* und *Gorni* (Kristallbest. von *Boeris*), Atti R. Accad. dei Lincei Roma **8 II**, 184 (1899). Ausz. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **34**, zitiert nach *P. Groth*, Chemische Kristallographie, Bd. IV, S. 5. Leipzig. 1917.

7. *m-Jodnitrobenzol : m-Chlornitrobenzol* (Abb. 7). Das System ist in der Literatur als lückenlos mischbar nach Typ. III bekannt, wie aus dem Zustandsdiagramm geschlossen wurde.[15] Ein Vergleich der kristallographischen Messungen ergab dagegen, daß die beiden Stoffe nicht isomorph sind.[16] Bei der neuerlichen Untersuchung der Beziehungen zeigte sich nun, daß wieder ein Fall von Isodimorphie vorliegt. B bildet mit Mod. II von A eine kontinuierliche Mischkristallreihe nach Typ. I, während die von A I ausgehende Mischkristallreihe nicht über den Schnittpunkt hinaus verfolgt werden konnte.

Im Kontaktpräparat, das man von B aus auf Eis erstarren läßt, wachsen die Kristalle durch die Mischzone durch, es tritt aber dann im Gebiet der reinen Schmelze von A an diesen Kristallen durch Keim-

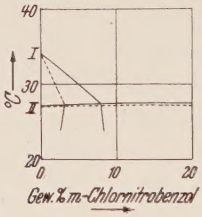


Abb. 7. m-Jodnitrobenzol : m-Chlornitrobenzol.

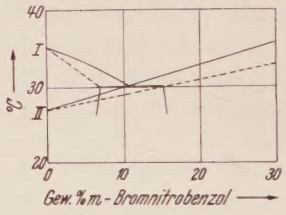


Abb. 8. m-Jodnitrobenzol : m-Bromnitrobenzol.

induktion A I auf, das die bereits gebildeten Mischkristalle der Reihe A II = B bis zum Eutektikum umwandelt (27,5° und 8% B). An Gemischen mit 5% Gehalt an B können die Schmelzpunkte beider Mischungsreihen bestimmt werden, die Verlängerung der instabilen Reihe ergibt für A II einen ungefähren Schmelzpunkt von 27°. Ein vollständiges isomorphes Weiterwachsen der B-Kristalle im Kontaktpräparat ist infolge großer kristallographischer Verwandtschaft der beiden Formen von A nicht möglich. Durch Keiminduktion bildet sich immer stabiles A, ein Vorgang, der bei genauem Beobachten vom isomorphen Fortwachsen gut zu unterscheiden ist.

8. *m-Jodnitrobenzol : m-Bromnitrobenzol* (Abb. 8). Die Beziehungen der Isomorphie gleichen bei diesem Substanzpaar dem vorhergehenden. Das Eutektikum liegt bei 30° und 11% B.

9. *p-Chlorbenzoesäuremethylester : p-Brombenzoesäuremethylester.* Bei A wurden zwei Modifikationen mit den Schmelzpunkten I = 42°, II = 36° gefunden, bei B nur eine Form (81°). Das Schmelzdiagramm entspricht einem Typ. IV auf Grund von Isodimorphie. B ist mit der instabilen Form II von A lückenlos mischbar. Im Kontaktpräparat ist das iso-

[15] *Baume* und *Pamfil*, C. R. Acad. Sci. Paris **155**, 426 (1912).
[16] *P. Groth*, Chemische Kristallographie, Bd. I, S. 18. Leipzig. 1917.

dimorphe Verhalten gut zu beobachten. Läßt man von B aus erstarren, so wachsen die Kristalle isomorph weiter und bringen die Schmelze von A in der instabilen Form II zur Kristallisation; beim Erhitzen zeigt sich ein Verhalten nach Typ. I. Impft man aber während des Erwärmens am Deckglasrand mit A I, so wird A II umgewandelt; daraus resultiert ein Schmelzdiagramm mit Mischbarkeit nach Typ. IV. Die mit A I korrespondierende Form konnte bei B nicht realisiert werden.

Die Mischkristallreihe A II = = B ist auch in den Gemischen mit Hilfe von Kontaktpräparaten vollständig realisierbar, die von A I ausgehende Reihe nur bis zu etwa 40% B. Die beiden Mischungsreihen schneiden sich bei 43,5° und 15% B (*K* der Abb. 9).

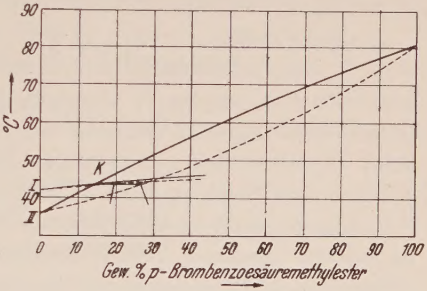


Abb. 9. p-Chlorbenzoesäuremethylester : p-Brombenzoesäuremethylester.

10. *p'-Chlorchalkon : p'-Bromchalkon. p'-Chlorchalkon*: I 98°, II 95°. Für die Untersuchung wurde eine Substanz verwendet, die aus einem Gemisch von Kristallen der Mod. I und II bestand, wobei letztere größtenteils schon umgewandelt war. Die Einstellung des Gleichgewichtes (übliche Art der Bestimmung des Mikroschmelzpunktes) ist infolge Kristallisationsträgheit der stabilen Modifikation aus der Schmelze nicht möglich. Die Kristalle wachsen beim Abkühlen sehr langsam; unter 95° induzieren sich an den Kristallen der Mod. I sofort Kristalle von Mod. II, die sehr rasch den ganzen Schmelztropfen zum Erstarren bringen. Läßt man ein vollständig geschmolzenes Flächenpräparat erstarren, so bildet sich zuerst Mod. II. Es tritt aber sehr langsam die Umwandlung in Form I ein, die nach 24 Stunden noch nicht vollständig ist. Erhitzen eines teilweise umgewandelten Präparates läßt bei 95° das Schmelzen der noch übrigen Kristalle von Mod. II und bei 98° der umgewandelten Kristalle beobachten. Während der Temperatursteigerung konnte keine Zunahme der sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeit festgestellt werden. Die Umwandlung von Mod. II in I kann im Flächenpräparat wesentlich beschleunigt werden durch Zugabe von Alkohol oder Äther.[7] Man reißt das Deckglas ab und läßt zwischen Deckglas und Objektträger 1 bis 2 Tropfen des Lösungsmittels zufließen. Während des Verdunstens beobachtet man unter dem Mikroskop die Umwandlung der instabilen

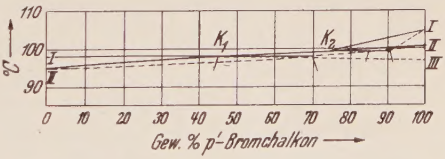


Abb. 10. p'-Chlorchalkon : p'-Bromchalkon.

in die stabile Form. Das Verhalten dieser beiden monotropen Mod. ist ungewöhnlich.

Bei langem Liegen von Flächenpräparaten an der Luft und im Licht treten Zersetzungserscheinungen auf. Präparate, die gleichzeitig hergestellt waren, wurden nacheinander in einem Zeitraum von mehreren Wochen beobachtet. Nach etwa 10 Tagen blieben in der Schmelze Kristalle zurück, die sich erst etwa 20° über dem Schmelzpunkt der Reinsubstanz auflösten. Nach mehreren Wochen wurde eine fast vollständige Umbildung in eine über 230° schmelzende Substanz beobachtet.

p'-Bromchalkon: I 105°, II 101°, III 97°. Die Substanz bestand aus Mod. I. Beim Abkühlen von Kristallen der Mod. I in der Schmelze induziert sich wie bei A ebenfalls Mod. II, die eine wesentlich größere Kristallisationsgeschwindigkeit besitzt. Im Flächenpräparat bildet sich beim Erstarren auf einem eisgekühlten Block Mod. III, die beim Erwärmen sehr rasch in Mod. II umgewandelt wird. Die Bestimmung des Schmelzpunktes von III ist durch Abreißen des Deckglases möglich, da an isoliert liegenden Teilen die Umwandlung ausbleibt. Der Schmelzpunkt von B II ist leicht zu bestimmen.

Im Diagramm treten drei verschiedene Kristallarten auf, es wird eine stabilisierte Zwischenphase[6] gebildet. Aus der Schmelze kristallisiert in allen Gemischen bei mäßiger Abkühlung die Mischkristallreihe A II = B II. Bei Gemischen bis etwa 45% können diese Kristalle aber durch Behandlung mit Alkohol in Mischkristalle umgewandelt werden, die dem stabilen A angehören. Die Schmelzpunkte dieser Mischkristalle lassen auf eine Mischungsreihe A I = B III schließen, vollständig bestimmt konnte sie jedoch nicht werden. Ab etwa 75% wandeln sich die Kristalle der Mischkristallreihe A II = B II unter Anwendung von Äther in Mischkristalle um, die der stabilen Form von B angehören. Von etwa 45 bis 75% sind also Mischkristalle stabil, die aus zwei instabilen Formen (A II = B II) gebildet werden.

Das Verhalten des Kontaktpräparates entspricht dem durch die thermische Analyse ermittelten Diagramm. Bei spontanem Erstarren der Schmelzen bildet sich in der Schmelze von B die Form B III und in A bildet sich A II, von dem ausgehend sofort über die Kontaktzone die Kristalle von B III zu Mod. II umgewandelt werden. In B II treten nun wieder Keime von B I auf und wandeln Mod. II bis zu einer Konzentration um, die dem Punkte K_2 entspricht, so daß das Präparat schließlich aus drei Kristallarten besteht, denn auch in A II bildet sich teilweise A I. Bei weiterem Erhitzen schmilzt zunächst A II, dann I und die Mischkristalle von A II = B II und zuletzt B I. Die von A I ausgehende Reihe kann im Kontaktpräparat nicht dargestellt werden, da sich immer A II durch Induktion bildet.

Zur Kenntnis der Dioxyditolylsulfone.

(1. Mitteilung.)

Von

G. Machek, Innsbruck.

Mitbearbeitet von **M. Buch, Helmtraud Grüner, Herta Kral** und **Maria Novak-Arienti.**

(Eingelangt am 22. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dez. 1948.)

In ähnlicher Weise, wie die Sulfurierung des Phenols zu Dioxydiphenylsulfonen führt,[1] wobei, wie später[2] gezeigt werden konnte, zwei isomere Sulfone entstehen, deren eines symmetrischen Bau besitzt, während das andere unsymmetrische Konstitution hat, lassen sich auch die Kresole durch rauchende Schwefelsäure sulfurieren und ergeben dabei Dioxyditolylsulfone. *Zehenter* hat diese Reaktion an den drei Kresolen näher studiert.[3] Bei der Sulfurierung des o-Kresols und ebenso bei der des p-Kresols beobachtet er je ein Sulfon, während bei der Sulfurierung des m-Kresols zwei Sulfone erhalten werden, die er als α-m-Oxytolylsulfon und als β-m-Oxytolylsulfon unterscheidet. Diese beiden mögen in vorliegender Arbeit außer Betracht bleiben. Über sie soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden. Über die Konstitution all der, von den Kresolen sich ableitenden Sulfone spricht *Zehenter* nur Vermutungen aus, die sich vor allem auf mehr oder weniger große Mengen bestimmter, als Nebenprodukte entstehender Kresolsulfosäuren stützen. Später haben *Kolhatkar* und *Bokil*[4] die Konstitution des aus dem o-Kresol gewinnbaren Sulfons (Orthooxytolylsulfon nach *Zehenter*) durch seine Darstellung aus dem 2-Methoxytoluolsulfochlorid-5 und 2-Methoxytoluol nach der Methode von *Bekurts* und *Otto*[5] sichergestellt und damit

[1] *L. Glutz,* Liebigs Ann. Chem. **147**, 52 (1868). — *J. Annaheim,* Liebigs Ann. Chem. **172**, 28 (1874). — *J. Zehenter* und *E. Fauser,* J. prakt. Chem. (2), **117**, 233 (1927).

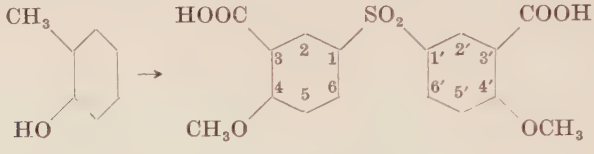
[2] *G. Machek* und *H. Haas,* J. prakt. Chem. (2), **160**, 41 (1942).

[3] *J. Zehenter,* Mh. Chem. **33**, 333 (1912); **37**, 587 (1916); **40**, 377 (1919).

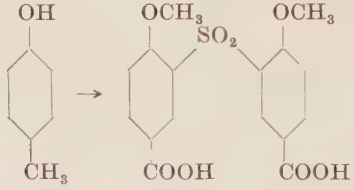
[4] *G. B. Kolhatkar* und *K. V. Bokil,* J. Ind. chem. Soc. **7**, 843 (1930).

[5] *H. Bekurts* und *R. Otto,* Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 472 (1878).

die Vermutung von *Zehenter*, daß es ein 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyldiphenylsulfon sei, bestätigt. Es war also bei der Sulfurierung von o-Kresol die Sulfogruppe para-stellig zu den Hydroxylgruppen getreten und nicht ortho-stellig. Die Konstitution dieser von den verschiedenen Kresolen sich ableitenden Dioxyditolylsulfone läßt sich auch von der der Dioxydiphenylsulfone ableiten. Zu diesem Zweck sind die aus dem o- und p-Kresol nach *Zehenter* erhältlichen Sulfone zu methylieren und anschließend zu den entsprechenden Dimethoxydiphenyl-sulfondikarbonsäuren zu oxydieren:



I

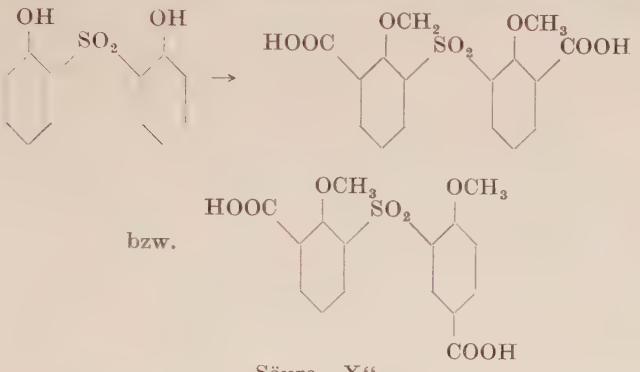


II

Diese beiden Säuren I und II können nun auch, ausgehend vom 4,4′- und 2,2′-Dioxydiphenylsulfon nach deren Methylierung über die Dinitro-, Diamino- und Dinitrilokörper (Dicyanide) erhalten werden. Das 4,4′-Dioxydiphenylsulfon ließ nur einen symmetrisch gebauten Dinitrokörper erwarten, also auch nur eine Dikarbonsäure, die sich mit der Säure I und mit der von *Kolhatkar* und *Bokil* dargestellten identisch erwies. Das 2,2′-Dioxydiphenylsulfon ließ zunächst vor allem zwei Dinitrokörper erwarten. Einen, in dem die Nitrogruppen para-stellig, einen anderen, in dem sie ortho-stellig zu den Methoxygruppen anzunehmen wären. Im weiteren Reaktionsablauf müßten daraus dann auch zwei Dikarbonsäuren hervorgehen. Die erste Reaktionsreihe (para-stellige Nitrogruppen) liefert dabei eine mit der Säure II identische Säure, die übrigens auch aus dem von *Tassinari*[6] dargestellten 2,2′-Dioxy-5,5′-dimethyldiphenylsulfon nach Methylierung durch Oxydation der Methyl- zu Karboxylgruppen erhältlich ist. Damit ist also erwiesen, daß bei der Sulfurierung von o-Kresol das 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyldiphenylsulfon, bei der des p-Kresols das 2,2′-Dioxy-5,5′-dimethyldiphenylsulfon gebildet werden. Die Konstitution der zweiten, aus dem 2,2′-Dioxy-

[6] *G. Tassinari*, Atti R. Acad. dei Lincei Roma **4 II**, 99 (1888).

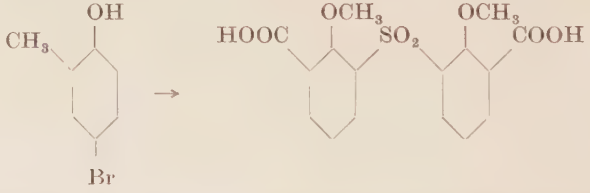
diphenylsulfon gebildeten Säure „*X*“ ist noch nicht sichergestellt. Sie kann symmetrischen, könnte aber auch unsymmetrischen Bau haben:



Säure „X“.

Im Verlaufe der Darstellung der Dikarbonsäuren aus dem 4,4′- und dem 2,2′-Dioxydiphenylsulfon wurde auch die Nitrierung beider Sulfone ausführlicher untersucht. Ersteres liefert dabei je nach Stärke der angewandten Salpetersäure Mono-, Di- und Tetranitrokörper. Dem Mononitroprodukt mußte unsymmetrischer Bau zugeschrieben werden. Es war auch an eine Molekülverbindung zwischen äquimolekularen Teilen des Dinitroproduktes mit nicht nitriertem Sulfon zu denken. Die Untersuchung dieser Substanz im pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck ergab aber keinen Anhaltspunkt dafür, so daß die Annahme des Mononitroproduktes berechtigt ist. Wird das nicht methylierte, also das 4,4′-Dioxydiphenylsulfon selbst nitriert, so werden di- und tetranitrierte Derivate erhalten, die analog gebaut sind. Die Nitrierung des 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfons ergibt bei Anwendung stärkster Salpetersäure das 2,2′-Dimethoxy-3,5,3′,5′-tetranitrodiphenylsulfon. Mononitrokörper konnte hier keiner beobachtet werden. Salpetersäure der Dichte 1,40 liefert ein Isomerengemisch von Dinitrokörpern, aus dem sich ein in heißem Äthanol unlöslicher und ein darin löslicher Dinitrokörper isolieren lassen. Ersterer ist das 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dinitrodiphenylsulfon. Die Konstitution des letzteren, sicher einheitlichen Dinitrokörpers, ist ebenso ungewiß, wie die der Säure *X*, die aus ihm hervorgeht. Durch diese verschiedene Löslichkeit der beiden Dinitrokörper, über die wir schließlich zu den beiden Dikarbonsäuren II und *X* gelangen, ist also bereits in erster Reaktionsphase die Trennung in die beiden, vorhin erwähnten Reaktionsreihen möglich geworden. Die Dinitrokörper lassen sich zu den entsprechenden Diaminokörpern reduzieren. Es entstehen: 4,4′-Dimethoxy-3,3′-diaminodiphenylsulfon, 2,2′-Dimethoxy-5,5′-diaminodiphenylsulfon und der Diaminokörper unbekannter Konstitution.

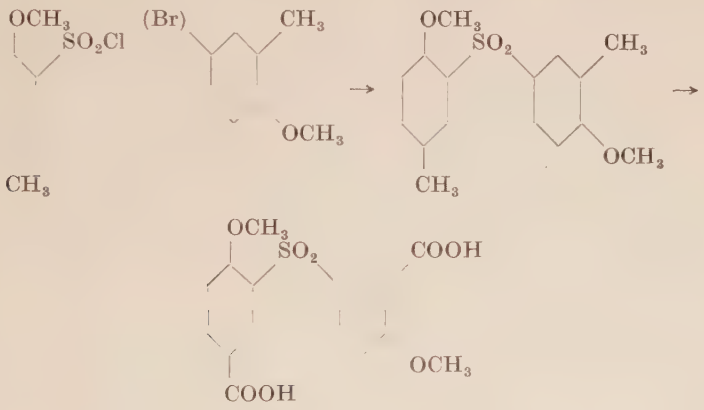
Zur Darstellung der Dimethoxydiphenylsulfondicyanide, durch deren Verseifung wir zu den gewünschten Dikarbonsäuren kommen, werden die Diamine in üblicher Weise diazotiert. Zum Austausch der Diazogruppen gegen Cyan ist es zweckmäßig, in allen Fällen über das Tetrazoniumborfluorid[7] zu arbeiten. Zur Verseifung sollen die gereinigten Dicyanide verwendet werden, da sonst starke Verharzung eintritt. So werden schließlich die analogen Dikarbonsäuren gewonnen, das sind: 4,4′-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-3,3′, 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(5,5′) und die Säure *X*. Letztere könnte die 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(3,3′) sein. Es wurde deshalb versucht, eine Säure dieser Konstitution auf anderem Wege darzustellen, um sie mit ihr zu vergleichen. Ein Weg, der zu ihr führt und in analogen Fällen oft erprobt wurde, ist folgender: *Tassinari*[8] konnte durch Kondensation von o-Kresol mit Schwefeldichlorid ein Sulfid erhalten, das sich schließlich zum 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyldiphenylsulfon umwandeln läßt. Die Kondensation tritt also auch hier — wie stets beobachtet werden kann — para-stellig zu den Hydroxylgruppen ein. Wird die p-Stelle blockiert, so wird ortho-stellig kondensiert. Wenn wir also an Stelle von o-Kresol das 4-Brom-o-Kresol anwenden, so müssen wir nach der Entbromung und Methylierung des erhaltenen Sulfides durch Oxydation zu einem 2,2′-Dimethoxy-3,3′-dimethyldiphenylsulfon gelangen, das sich dann zur entsprechenden Dikarbonsäure oxydieren ließe:



Die Darstellung dieser 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(3,3′) verläuft tatsächlich in allen Phasen planmäßig. Die Säure schmilzt aber weit tiefer als die Säure *X*. Von Identität kann jedenfalls keine Rede sein. Also muß der Säure *X* und damit auch dem ihr entsprechenden Dinitrokörper andere Konstitution zukommen, allenfalls, wie bereits angeführt, eine unsymmetrische. Das Endprodukt der Reihe — Säure *X* — wäre dann die 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(5,3′). Es wurde deshalb versucht, auch diese Säure auf stellungsdefiniertem Wege darzustellen. Die Versuche, sie nach *Mauthner*[9] aus dem Natriumsalz des 3-Thio-4-methoxytoluols und dem 3-Jod-2-methoxytoluol zu syn-

[7] *P. Ruggli* und *E. Caspar*, Helv. chim. acta **18**, 1414 (1935).
[8] *G. Tassinari*, Ber. dtsch. chem. Ges. (Ref.) **20**, 324 (1887).
[9] *F. Mauthner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1351 (1906).

thetisieren, mußten aufgegeben werden. Eine andere Möglichkeit bietet die *Friedel-Craftssche* Kondensation des 3-Methyl-6-methoxybenzolsulfochlorides-(1) mit dem 1-Methoxy-2-methyl-4-brombenzol nach *Bekurts-Otto*. Die Anwendung des bromierten Methoxytoluols ist geboten, um Kondensation in ortho-Stellung zur Methoxylgruppe zu erzwingen. Die Kondensation gelingt in guter Ausbeute, das erhaltene, substituierte Sulfon erweist sich aber als bromfrei. Wenn erst kondensiert und nachher Brom abgespalten wird, müßte der erhaltene Körper das Sulfon sein, dessen Oxydation zur gewünschten Säure führt. Im anderen Fall — erst Bromabspaltung, dann Kondensation — wird para-stellig kondensiert, das gebildete Sulfon und weiters die Dikarbonsäure, die mit der Säure *X* nicht identisch sein kann, sind dann Derivate des 2,4′-Dioxydiphenylsulfons:



In der Tat spielt sich die Reaktion im Sinne letzterer Annahme ab, erwiesen dadurch, daß es gelingt, dieses 2,4′-Dimethoxy-5,3′-dimethyldiphenylsulfon aus dem 1-Methoxy-4-methylbenzol und dem 3-Methyl-4-methoxybenzolsulfochlorid-(1) herzustellen. Es war naheliegender gewesen, diesen Konstitutionsbeweis durch Kondensation des 3-Methyl-6-methoxybenzolsulfochlorides-(1) mit dem 1-Methoxy-2-methylbenzol selbst zu führen. Aus ungeklärten Gründen gelang es aber trotz Änderung der Reaktionsbedingungen in mannigfacher Weise nicht, die beiden zur Kondensation zu bringen. Immer wurden die unveränderten Ausgangsstoffe erhalten. Es tritt also hier der bemerkenswerte Fall ein, daß das Brom die Para Stelle zur Methoxygruppe nicht schirmt, sondern im Gegenteil die Kondensation an dieser Stelle erst ermöglicht. Durch das sich abspaltende Brom wird die Bindung frei, die Kondensation kann stattfinden.

Um auch noch eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(5,3′) nicht außer acht zu lassen,

wurde versucht, sie durch Kondensation des 1-Methoxy-4-methylbenzols mit dem 2-Methoxy-3 methyl-5-brombenzolsulfochlorid-(1) zu gewinnen. Der Versuch scheiterte aber, da es nicht gelang, das 1-Methoxy-2-methyl-4-brombenzol zu sulfochlorieren, wiewohl dies bei dem analogen m-Kresolderivat — wie in einer folgenden Abhandlung berichtet werden wird — gelingt. Somit bleibt also weiterhin für die Säure *X* die Möglichkeit bestehen, daß sie die 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(5,3′) ist. Der exakte Beweis hierfür steht aber noch aus. Bei der Darstellung der verschiedenen Dioxydiphenylsulfone bereitet die Entalkylierung der Dimethoxykörper zu den Dioxysulfonen einige Schwierigkeit. So führt z. B. die Entmethylierung mancher Dimethoxydiphenylsulfide mittels Aluminiumchlorid meist zu zähen, teerartigen Massen und gelingt in diesen Fällen erst bei den Dimethoxydiphenylsulfonen.[10] Es wurde deshalb am 4,4′-Dimethoxy-3,3′-dibromdiphenylsulfon versucht, diese Entalkylierung besser durch Kalischmelze zu erreichen.[11] Es wurde das 4-Oxy-4′-methoxy-3,3′-dibromdiphenylsulfon erhalten. Die Kalischmelze hat also nur eine der beiden Methoxygruppen entalkyliert. Versuche, durch Verschärfung der Reaktionsbedingungen auch die zweite zu entmethylieren, führten stets schon zur Zersetzung der Substanz.

Experimenteller Teil.

Darstellung der 4,4′-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(3,3′) aus o-Kresol.

Die Sulfurierung des o-Kresols wird nach den Angaben von *Zehenter* durch vierstündiges Erhitzen bei 180 bis 190° durchgeführt. Das aus Äthanol umkristallisierte 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyldiphenylsulfon schmilzt bei 271 bis 272°. Ausbeute: 60% d. Th.

$C_{14}H_{14}O_4S$ Ber. C 60,42, H 5,07. Gef. C 60,65, H 5,11.

Seine Methylierung mit Dimethylsulfat ergibt nach dem Umkristallisieren aus 50%igem Äthanol das entsprechende Dimethoxysulfon in 90%iger Ausbeute. Schmp. 138 bis 139°.

$C_{16}H_{18}O_4S$ Ber. C 62,72, H 5,92. Gef. C 62,94, H 6,08.

Die Oxydation zur Säure wird durch vielstündiges Kochen mit $KMnO_4$ in schwach alkalischer Lösung durchgeführt, wobei das Permanganat auf einmal zugesetzt und in sehr verdünnter Lösung gearbeitet wird. Die Säure nach dem Kochen mit Tierkohle durch HCl ausfällen. Nach Umfällen (NH_3-HCl) wird aus 50%igem Äthanol umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 250°, 45 bis 50% Ausbeute.

$C_{16}H_{14}O_8S$ Ber. C 52,45, H 3,85. Gef. C 52,82, H 4,10.

[10] J. prakt. Chem. (2), **160**, 46 (1942).
[11] *Houben*, Bd. III, S. 171.

Darstellung der 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-5,5' aus p-Kresol.

Das p-Kresol wird nach *Zehenter* sulfuriert, aber nur auf 160° erhitzt. Die Hauptmenge wird erst dann in Wasser eingetragen, wenn ein Versuchstropfen dabei eine feste Masse und feine helle Flocken statt eines rötlichen, klebrigen Niederschlages ergibt. Reinigung des Sulfons (Schmp. 208°) durch Umkristallisieren aus Äthanol. Ausbeute: 31%.

Gef. C 60,33, H 5,17.

Die Methylierung wird wie oben durchgeführt. Schmp. des Dimethoxyproduktes 226 bis 227°.

Gef. C 62,91, H 5,78.

Oxydation analog wie oben. Die Reinigung wird nur durch Umfällung vollzogen. Schmp. der Säure 341 bis 343° (u. Z.). Ausbeute: 52%.

$C_{16}H_{14}O_8S$ Ber. C 52,45, H 3,85, COOH 24,58.
Gef. C 52,71, H 3,87, COOH 24,21.

Nitrierung des 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfons.

Es wird mit Salpetersäure (d = 1,30 bis 1,35) bei 100° $1^1/_2$ Stdn. erhitzt. Die klare Lösung wird in kaltes Wasser gegossen. Der Niederschlag wird aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 143°, Ausbeute an 4,4'-Dimethoxy-3-nitrodiphenylsulfon: 90 bis 95%.

$C_{14}H_{13}O_6NS$ Ber. C 52,01, H 4,05, N 4,38.
Gef. C 52,19, H 4,07, N 4,41.

Bei Nitrierung mit Salpetersäure (d = 1,40) fällt der Dinitrokörper gegen Ende des Erhitzens schon aus. Wieder wird in kaltes Wasser gegossen. Nach Waschen mit Äthanol wird aus Eisessig umkristallisiert, wobei das 4,4'-Dimethoxy-3,3'-dinitrodiphenylsulfon in 60- bis 65%iger Ausbeute erhalten wird. Schmp. 214 bis 215°.

$C_{14}H_{12}O_8N_2S$ Ber. C 45,65, H 3,28, N 7,61.
Gef. C 45,73, H 3,05, N 7,86.

Salpetersäure der Dichte 1,50 bis 1,52 ergibt in starker Reaktion bei ähnlicher Bearbeitung das 4,4'-Dimethoxy-3,5,3',5'-tetranitrodiphenylsulfon mit 80% Ausbeute. Es wird mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 247 bis 248°.

$C_{14}H_{10}O_{12}N_4S$ Ber. C 36,69, H 2,20, N 12,23, CH_3O 13,54.
Gef. C 36,64, H 2,30, N 12,11, CH_3O 13,21.

Nitrierung des 4,4'-Dioxydiphenylsulfons.

Bereits Salpetersäure der Dichte 1,25 liefert das 4,4'-Dioxy-3,3'-dinitrodiphenylsulfon. Ausbeute: 80 bis 90%. Schmp. 236 bis 237°.

$C_{12}H_8O_8N_2S$ Ber. C 42,36, H 2,37, N 8,23.
Gef. C 42,34, H 2,30, N 8,45.

Nitrierung mit starker Salpetersäure (d = 1,50 bis 1,52) führt zum 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetranitrodiphenylsulfon. Aus Eisessig Nadeln vom Schmp. 257 bis 258°. Ausbeute: 15%.

$C_{12}H_6O_{12}N_4S$ Ber. C 33,50, H 1,41, N 13,02.
Gef. C 33,87, H 1,44, N 13,35.

Seine Methylierung mit ätherischer Diazomethanlösung ergibt das eben beschriebene Dimethoxytetranitrodiphenylsulfon.

Gef. CH_3O 13,04.

Nitrierung des 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfons.

Es wird mit der zirka fünffachen Gewichtsmenge Salpetersäure (d = 1,40) am Wasserbad nitriert, wobei gegen Ende der Reaktion ein Niederschlag entsteht. Nach dem Eintragen in Wasser wird der abfiltrierte Niederschlag mit wenig kaltem Äthanol gewaschen und nun mit Äthanol erschöpfend extrahiert. Die alkohol. Lösung enthält den tieferschmelzenden, konstitutionell noch nicht geklärten Dinitrokörper, während der höherschmelzende als Rückstand verbleibt. Durch Einengen der alkohol. Lösung wird ersterer mit 38%iger Ausbeute erhalten. Schmp. 195°.

Gef. C 45,69, H 3,32, N 7,87.

Der Extraktionsrückstand ist schon das reine 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dinitrodiphenylsulfon. Schmp. 319 bis 320°.

Gef. C 45,69, H 3,33, N 7,66.

Wenn das 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfon mit Salpetersäure der Dichte 1,50 bis 1,52 nitriert wird, entsteht das 2,2′-Dimethoxy-3,5,3′,5′-tetranitrodiphenylsulfon. Schmp. 230 bis 232°. Ausbeute: 67%.

Gef. C 36,73, H 2,29, N 12,50.

Reduktion des 4,4′-Dimethoxy-3,3′-dinitrodiphenylsulfons.

Es wird mit Zinn und Salzsäure reduziert, bis eine Probe nach Verdünnung mit Wasser eine klare Lösung ergibt. Nach dem Eindampfen und Aufnehmen mit Wasser wird das Zinn völlig entfernt. Aus der Lösung wird das 4,4′-Dimethoxy-3,3′-diaminodiphenylsulfon durch Ammoniakzusatz abgeschieden und am besten durch Umfällen gereinigt. Schmp. 241 bis 242° (u. Z.), Ausbeute: 60 bis 70%.

$C_{14}H_{16}O_4N_2S$ Ber. C 54,53, H 5,23, N 9,09.
Gef. C 54,75, H 5,30, N 9,31.

Reduktion des 4,4′-Dioxy-3,3′-dinitrodiphenylsulfons.

Die Reduktion wird wie bei dem Dimethoxykörper durchgeführt. Wenn in die zinnfreie Lösung bei Eiskühlung Salzsäuregas eingeleitet wird, fällt

das 4,4′-Dioxy-3,3′-diaminodiphenylsulfonchlorhydrat aus. Durch Umfällen wird es in 70%iger Ausbeute in Form feiner farbloser Nadeln erhalten.

$C_{12}H_{14}O_4N_2Cl_2S$ Ber. N 7,63, Cl 20,08. Gef. N 7,63, Cl 20,44.

Durch Zusatz von 10%igem Ammoniak wird daraus das freie Amin abgeschieden. Die Ausbeute ist schlecht. Nach dem Umkristallisieren aus 10%igem Äthanol zeigt das strohfarbene Diamin den Z. P. 227 bis 228°.

Gef. C 51,54, H 4,31, Asche 5,33.

Reduktion der 2,2′-Dimethoxydinitrodiphenylsulfone.

Beide Dinitrokörper werden in der gleichen Weise reduziert, wie es oben beschrieben ist. Das aus dem tieferschmelzenden Dinitrokörper erhältliche Diamin wird wegen seiner Luft- und Lichtempfindlichkeit in einer Stickstoffatmosphäre abgeschieden. Es ist hellviolett. Z. P. 195 bis 205°. Ausbeute: 60%.

$C_{14}H_{16}O_4N_2S$ Ber. C 54,53, H 5,23, N 9,09.
Gef. C 54,42, H 5,10, N 9,36.

Der höherschmelzende Dinitrokörper liefert in 80%iger Ausbeute das 2,2′-Dimethoxy-5,5′-diaminodiphenylsulfon. Z. P. 270 bis 271°.

Gef. C 54,71, H 5,14, N 9,19.

Darstellung des 4,4′-Dimethoxydiphenylsulfondicyanides-(3,3′).

Das 4,4′-Dimethoxy-3,3′-diaminodiphenylsulfon wird mit Natriumnitrit diazotiert. Durch Eintropfen von Borfluorwasserstoffsäure bei — 15° in die Tetrazoniumchloridlösung scheidet sich das Tetrazoniumborfluorid quantitativ ab. Dieses wird in Portionen in eine eisgekühlte, Kupferkaliumcyanid im Überschuß enthaltende Lösung eingetragen und bei Kühlung etwa 10 Stdn. gerührt. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wird mit absol. Äthanol ausgezogen, die alkohol. Lösung in Wasser gegossen und das so ausgeschiedene 4,4′-Dimethoxydiphenylsulfondicyanid-(3,3′) aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 205 bis 206°. Ausbeute: 48%. Anwendung von Nickelsulfat statt des Kupfersulfates oder von Kupferpulver verschlechterten die Ausbeute.

$C_{16}H_{12}O_4N_2S$ Ber. C 58,53, H 3,68, N 8,53.
Gef. C 58,78, H 3,72, N 8,59.

Darstellung der Dicyanide des 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfons.

Beide Diamine werden in gleicher Weise diazotiert und über ihre Tetrazoniumborfluoride zu den Dicyaniden gemacht. Das Diamin vom Z. P. 195 bis 205° liefert in 50%iger Ausbeute das entsprechende Dicyanid. Schmp. 252 bis 253°.

Gef. C 58,59, H 3,67.

Aus dem Diamin vom Z. P. 270 bis 271° entsteht das 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfondicyanid-5,5′. Es wird aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 296 bis 297°. Ausbeute: 45%.

Gef. C 58,40, H 3,75.

Verseifung des 4,4′-Dimethoxydiphenylsulfondicyanides-(3,3′).

Die Verseifung wird durch acht- bis zehnstündiges Kochen mit starker Schwefelsäure (1 : 2) vollzogen. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich die 4,4′-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(3,3′) ab. Sie wird erst durch Umfällen (Ammoniak-Salzsäure), dann durch Umkristallisieren aus 30%igem Äthanol gereinigt. Schmp. 250°. Ausbeute: 50%.

$C_{16}H_{14}O_8S$ Ber. C 52,45, H 3,85, COOH 24,58.
Gef. C 52,59, H 3,87, COOH 24,75.

Die Identität dieser Säure mit der vom o-Kresol ausgehend erhaltenen wurde durch den depressionslosen Mischschmp., vor allem aber durch die Gleichheit der eutektischen Temperaturen der binären Mischungen jeder der beiden Säuren mit Salophen als Testsubstanz als auch durch die der ternären Mischung beider Säuren mit dieser Testsubstanz erwiesen.[12]

Verseifung der Dicyanide des 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfons.

Die Verseifung wird analog durchgeführt. Beide Säuren werden durch Ausfällen mit siedend heißer, verd. Salzsäure aus ihren heißen ammoniakalischen Lösungen gereinigt. Das Dicyanid vom Schmp. 252 bis 253 ergibt die Säure *X*. Z. P. 271 bis 274°. Ausbeute: 60%.

Gef. C 52,44, H 3,90, COOH 24,67, Asche 0,30.

Das Dicyanid vom Schmp. 296 bis 297° liefert die 2,2′-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-5,5′. Z. P. 340 bis 341°. Ausbeute: 80%. Ihre Identität mit der aus dem p-Kresol hervorgehenden Säure wurde in gleicher Weise sichergestellt, wie für die 4,4′-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-3,3′.

Gef. C 52,64, H 3,87, COOH 24,33.

Kondensation des 4-Brom-o-Kresols zum 2,2′-Dioxy-3,3′-dimethyl-5,5′-dibromdiphenylsulfid.

Das 4-Brom-o-Kresol wird aus o-Kresol und Brom in eisessigsaurer Lösung in üblicher Weise dargestellt. Nach seiner Auflösung in absolutem Schwefelkohlenstoff wird bei 5° überschüssiges Schwefeldichlorid, gelöst in Schwefelkohlenstoff, zugetropft. Nach dem Abdestillieren des CS_2 wird das nicht umgesetzte Bromkresol mit Petroläther ausgezogen, der Rückstand in Äthanol gelöst und das durch Wasserzusatz gefällte Sulfid aus verd. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 165 bis 166°.

$C_{14}H_{12}O_2Br_2S$ Ber. C 41,61, H 2,99, Br 39,46.
Gef. C 41,87, H 2,90, Br 39,69.

[12] *L.* und *A. Kofler*, Angew. Chem. **53**, 434 (1940).

Darstellung des 2,2'-Dimethoxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfons.

Erst wird obiges Sulfid durch Kochen mit Zink in alkalischer Lösung entbromt. Das gebildete 2,2'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfid wird nach Umfällen (Alkali-Säure, Alkohol-Wasser) aus verd. Methanol umkristallisiert. Schmp. 83,5 bis 85°.

$C_{14}H_{14}O_2S$ Ber. C 68,26, H 5,73. Gef. C 68,04, H 5,70.

Methylierung mit Dimethylsulfat ergibt daraus das 2,2'-Dimethoxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfid, das aus verd. Methanol umkristallisiert wird. Ausbeute: 80%. Schmp. 52 bis 53°.

$C_{16}H_{18}O_2S$ Ber. CH_3O 22,62. Gef. CH_3O 22,79.

Wird dieses Sulfid in eisessigsaurer Lösung am Wasserbad mit $KMnO_4$ oxydiert, so fällt nach dem Verdünnen mit Wasser das 2,2'-Dimethoxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfon aus. Weiße Blättchen aus verd. Äthanol. Schmp. 145°. Ausbeute: 82%.

$C_{16}H_{18}O_4S$ Ber. C 62,72, H 5,92, CH_3O 20,26.
Gef. C 62,62, H 5,81, CH_3O 20,68.

Darstellung der 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(3,3').

Die Oxydation des bei 145° schmelzenden Sulfons zur entsprechenden Säure wird so durchgeführt, wie es beim 4,4'-Dimethoxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfon angeführt ist. Die Säure wird aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 210 bis 220°. Ausbeute: 75%. Sie ist nicht nur im Schmp., sondern auch in ihren Eigenschaften, vor allem in der Löslichkeit deutlich von der Säure *X* verschieden.

$C_{16}H_{14}O_8S$ Ber. C 52,45, H 3,85, S 8,79, COOH 24,58.
Gef. C 52,58, H 3,92, S 8,75, COOH 24,35.

Darstellung des 2,4'-Dimethoxy-5,3'-dimethyldiphenylsulfons.

Nach Methylierung des p-Kresols wird durch Chlorsulfonsäure daraus das 3-Methyl-6-methoxybenzolsulfochlorid-(1) hergestellt. Durch Methylierung des 4-Brom-o-Kresols wird das 1-Methoxy-2-methyl-4-brombenzol bereitet. 11,7 g des Sulfochlorides und 15 g des Bromkörpers werden in 30 ccm absol. CS_2 gelöst und in Portionen mit 7 g $AlCl_3$ versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen wird 2 Stunden am Wasserbad erhitzt, dann der CS_2 abdestilliert und das Reaktionsgemisch durch Eis und Salzsäure zersetzt. Nicht umgesetzte Ausgangsstoffe werden mit Wasserdampf abdestilliert. Das ausgeschiedene Sulfon wird aus 70%igem Äthanol umkristallisiert. Schmp. 180 bis 181°. Ausbeute: 51%.

$C_{16}H_{18}O_4S$ Ber. C 62,72, H 5,92, S 10,46, CH_3O 20,26.
Gef. C 62,78, H 6,08, S 10,58, CH_3O 20,50.

In besserer Ausbeute (70%) kann dieses Sulfon aus dem 1-Methoxy-4-methylbenzol und dem 3-Methyl-4-methoxybenzolsulfochlorid-1 erhalten werden. Letzteres ist aus o-Kresol gewinnbar. Die Kondensation mit $AlCl_3$ wird analog durchgeführt, wobei die Reaktion lebhafter vor sich geht. Die nach beiden Wegen dargestellten Sulfone sind identisch.

Darstellung des 2,4'-Dioxy-5,3'-dimethyldiphenylsulfons.

Die Entmethylierung des Dimethoxyproduktes wird durch Kochen mit $AlCl_3$ in xylolischer Lösung durchgeführt. Nach dem Zersetzen (Eis, HCl) wird die Xylolschicht heiß abgetrennt. Beim Erkalten fällt der Dioxykörper aus. Nach seiner Umfällung (NaOH-HCl) wird er aus 20%igem Äthanol umkristallisiert. Schmp. 182°. Ausbeute: 90%.

$C_{14}H_{14}O_4S$ Ber. C 60,42, H 5,07, S 11,52.
Gef. C 60,63, H 5,16, S 11,37.

Das Sulfon läßt sich durch Acethylchlorid zum entsprechenden Diacetoxysulfon acetylieren. Schmp. 119 bis 120°.

$C_{18}H_{18}O_6S$ Ber. $CH_3 \cdot CO$ 23,76. Gef. $CH_3 \cdot CO$ 24,36.

Das 2,4'-Dimethoxy-5,3'-dimethyldiphenylsulfon kann durch $KMnO_4$, wenn auch träge, zur 2,4'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-5,3' oxydiert werden. Schmp. 278 bis 280°. Diese Säure ist mit der Säure *X* natürlich nicht identisch.

Gef. C 52,40, H 4,04, COOH 24,56.

Zusammenfassung.

Es werden einige Dioxyditolylsulfone dargestellt sowie mehrere ihrer Derivate und dabei ihre Formeln auf Grund der bekannten Konstitution von Dioxydiphenylsulfonen bewiesen.

Die Kettenreaktionen, anders gesehen.[1]

Von

A. Skrabal, w. M. der Österr. Akad. d. Wiss., Graz.

(In 1. Fassung eingel. am 2. Nov. 1946. Vorgel. in der Sitzung am 9. Mai 1947.)

Verzeichnis der Abkürzungen.

RG = Reaktionsgeschwindigkeit.
RGK = Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient.
GK = Gleichgewichtskonstante.
RD = Richtungsdifferenz.
GF = Geschwindigkeitsfaktor.
PGP = Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten.
PTR = Prinzip der totalen Reversibilität.

Es wird an praktischen Beispielen gezeigt, wie im Gegensatz zur üblichen Rechnungs- und Betrachtungsweise ein zu einer sogenannten Kettenreaktion führendes Reaktionsschema vom Standpunkte der „Theorie der Simultanreaktionen" zu behandeln ist. Diese Art von Reaktionen fällt in die große Gruppe der Folgereaktionen oder Folgewirkungen, und es liegt kein triftiger Grund vor, sie mit einem eigenen Namen zu belegen.

§ 1. Zur Einführung.

Vor einiger Zeit habe ich die Berechnung des Zeitgesetzes einer zusammengesetzten oder „*Bruttoreaktion*" (engl. „mainreaction", zuweilen auch „netreaction") auf der Basis der *Theorie der Simultanreaktionen*[2] dargelegt.[3] Die behandelten Schemata waren dadurch gekennzeichnet, daß sie auf einer und *nur einer Reaktionsbahn* zur betreffenden Bruttoreaktion führten. Im folgenden sollen auch Systeme untersucht werden, die auf zwei oder mehreren Wegen ein und dieselbe Bruttoreaktion

[1] Der Verfasser widmet diese Schrift dem Andenken an seinen langjährigen Kollegen, Freund und Intimus *Ernst Späth*.

[2] *A. Skrabal*, Homogenkinetik. Dresden und Leipzig. 1941. Auf diese Monographie wird im Texte unter H und der Angabe der Seitenzahl verwiesen. S. ferner *A. Skrabal*, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **77**, 1 (1944); Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 145, 169 (1944); Österr. Chemiker-Ztg. **48**, 77, 101, 158 (1947).

[3] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **74**, 293 (1943).

ergeben und somit *zyklische Systeme* (H, 124) vorstellen. Wenn letztere zu wahren chemischen Gleichgewichten und nicht bloß zu stationären Zuständen („Zirkulargleichgewichten") führen sollen, so müssen ihre Geschwindigkeitskoeffizienten (RGK) nach dem „Prinzip der mikroskopischen Reversibilität" (H, 139) geregelt sein. Der Name dieses Prinzipes ist nicht sehr glücklich gewählt, weil er keine mikroskopische Erscheinung, sondern einen im makroskopischen Experimente festzustellenden Zusammenhang betrifft. Ich will daher künftighin lieber von dem „*Prinzip der totalen Reversibilität*" (PTR) sprechen. Im Gegensatz zu dem Zirkulargleichgewichte ist nämlich das wahre (thermodynamische) Gleichgewicht dadurch gekennzeichnet, daß nicht nur der Zyklus als ganzes, sondern darüber hinaus auch jede Teilreaktion des letzteren *für sich* im Gleichgewichte ist[4] (H, 135). Ein azyklisches System führt auf *einem* Wege, ein zyklisches auf zwei oder *mehreren* Bahnen zu demselben Gleichgewichte.

Zu den zyklischen Systemen gehört die Mehrzahl jener Schemata, die man für gewöhnlich als solche von „*Kettenreaktionen*" zu bezeichnen pflegt. Eine präzise, allseits anerkannte Fassung dieses Begriffes, der selbst von Angehörigen der nämlichen Schule verschieden definiert wird, liegt *nicht* vor, dagegen ist der Gebrauch der Bezeichnungen: Start- oder Primärreaktion, Kette, Kettenträger, Kettenlänge, Kettenverzweigung, Kettenabbruch usw. bei der Mehrzahl der Forscher, die sich mit dem Gegenstande experimentell und theoretisch befaßten (*W. Nernst, M. Bodenstein, F. Haber, K. F. Bonhoeffer, J. A. Christiansen, N. Semenoff, L. C. Kassel, C. N. Hinshelwood, B. Lewis, G. K. Rollefson, R. O. Griffith, H. J. Schumacher, W. Jost* u. a.), gang und gäbe. Die an die Kettenreaktionen sich knüpfende Betrachtungs- und Rechenweise,[5] die inzwischen in allen Lehr- und Handbüchern Eingang gefunden hat, muß ich aus physikalischen und mathematischen Gründen *ablehnen*. Statt gegen sie bis ins einzelne zu polemisieren, ziehe ich es der Kürze halber vor, *mein Rechenverfahren* und die dazugehörigen Gedankengänge an Spezialfällen darzulegen und für sich selbst sprechen zu lassen. Bei diesem Rechenverfahren handelt es sich lediglich um das „Zu-Ende-Denken" aller Folgerungen aus den klassischen Gesetzen der chemischen Stöchiometrie und der Verwandtschaftslehre (Massenwirkungsgesetz).

Die Durchrechnung der Systeme von Simultanreaktionen führt zu folgenden allgemeinen Regeln, Gesichtspunkten und Erkenntnissen.

Der jeweilige „*Zustand*" einer chemischen *Einzelreaktion* ist durch die „Umsatzvariable" x und die konstanten Anfangskonzentrationen a, b, c . . . der Reaktionsteilnehmer oder Reaktanten gegeben. Der „*Vor-*

[4] *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **22**, 849 (1901) und gleichlautend Z. physik. Chem. **39**, 257 (1902).

[5] *M. Bodenstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **70**, 17 (1937); (A) **75**, 119 (1942).

gang" oder die zeitliche Veränderlichkeit des Zustandes, also die *Geschwindigkeit* (RG) der Einzelreaktion ist durch den Differentialquotienten von x nach der Zeit oder die Zeitableitung von x, die wir kurz durch *Bestrichelung* der Variablen kennzeichnen wollen, definiert und nach dem Massenwirkungsgesetz also von der mathematischen Form $x' = f(x)$. Während die Zustandsgleichungen der Reaktion neben der Stoffvariablen x noch $a, b, c \ldots$ als Konstante führen, enthält die Funktion f der Vorgangsgleichung überdies bei vorgegebener Temperatur und gegebenem Medium die beiden Geschwindigkeitskoeffizienten (RGK) als Konstante.

Ein aus m Einzelreaktionen bestehendes „*System*" läßt sich häufig auf eine geringere Zahl von n *unabhängigen* Reaktionen zurückführen. Dies trifft zu, sowie zwischen den m Reaktionen ϱ *unabhängige* Beziehungen bestehen. Alsdann ist die Zahl der unabhängigen Reaktionen $n = m - \varrho$. Für $\varrho = 0$ oder $m = n$ ist das System ein azyklisches, für ein endliches ϱ oder $m > n$ ist das System ein zyklisches. Ein System aus n unabhängigen Reaktionen führt zu n unabhängigen Gleichgewichten.

Der jeweilige *Zustand* eines aus n *unabhängigen Reaktionen* bestehenden Systems läßt sich mit Hilfe der Umsatzvariablen u_1 bis u_n und der Konstanten $a, b, c \ldots$ beschreiben, der *Vorgang* oder die RG des Systems durch die n simultanen Differentialgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} u_1' &= f_1(u_1 u_2 \ldots u_n), \\ u_2' &= f_2(u_1 u_2 \ldots u_n), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ u_n' &= f_n(u_1 u_2 \ldots u_n), \end{aligned}\right\} \qquad \text{(I)}$$

die neben den Anfangsmengen $a, b, c \ldots$ der Reaktanten die RGK *aller m Reaktionen* und nicht nur die der als unabhängig gewählten n Reaktionen enthält. Zur Beschreibung des Zustandes genügen die n unabhängigen Reaktionen, zu der des Vorganges bedarf es aller m Reaktionen. Das Gleichgewicht entspricht dem *Zustande* zur Zeit $t = \infty$ und folgt daher aus den Gl. (I) für $u_1' = u_2' = \ldots = u_n' = 0$. Zustand und Gleichgewicht sind von dem Reaktionswege *unabhängig*, nicht aber der Vorgang.

Ein aus n unabhängigen Reaktionen bestehendes System vermag als Ein-, Zwei-, Drei- bis n-Akter abzulaufen (H, 124). Ob das eine oder das andere der Fall ist, hängt von den *relativen* Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen ab. Jeder Reaktionsakt erfordert zu seinem Ablauf sehr viel mehr Zeit als der vorhergehende und sehr viel weniger als der ihm folgende. Jede *Beziehung* zwischen den Reaktanten, die mit *Ende* eines Reaktionsaktes erreicht und vornächst eine „*stehende*" ist, ist in allen folgenden Reaktionsakten eine „*laufende*" oder „*fließende*", d. h. sie gilt auch für die mit der Zeit *veränderlichen* Reaktanten der Folge-

akte („Übergangsprinzip", H, 199). Das Integral der simultanen Differentialgleichungen (I) ist das des *Einakters* oder das *allgemeine*. Aus ihm folgen die Integrale der Mehrakter als *Sonderfälle* des allgemeinen Integrals durch Entartung des letzteren. Die entarteten Integrale sind *einfacher* als das allgemeine des Einakters.

Eine Reaktion, die *nicht* einfach ist, sondern das summarische Ergebnis von Teil- oder Partialreaktionen, heißt man eine „*Bruttoreaktion*". Letztere führt als Reaktanten allein die der Bruttoreaktion oder die „*Stabilen*", ihre Teilreaktionen neben den letzteren auch die sogenannten „*Instabilen*" (engl. „intermediate"). Der Zustand der Bruttoreaktion oder die Menge der Stabilen kann durch die Umsatzvariable ξ der Bruttoreaktion allein und die Anfangsmengen der Stabilen stöchiometrisch dargestellt werden, der der Partialreaktionen vornächst nur aus den Umsatzvariablen x der letzteren. Mit Hilfe des ξ ergeben sich die Konzentrationen der Instabilen nur als *kleine* (schädliche) *Differenzen*. Da man die beiden Terme einer solchen einander gleichsetzen darf, erhält man im allgemeinen zwei oder mehrere Gleichungen der Form:

$$\xi = \Sigma_1 x = \Sigma_2 x = \ldots, \tag{II}$$

wo die Σ die algebraischen Summen einzelner der m Umsatzvariablen x_1 bis x_m der m Teilreaktionen sind, aus welchen sich die Bruttoreaktion zusammensetzt. Bei zyklischen Systemen ist wieder $m > n$.

Die Beziehungen (II) und ihre Folgerungen gelten *nicht* ab Beginn des Reaktionsgeschehens, sondern erst ab *Eintritt* in die „*Stanionaritätsperiode*" bis *Ende* der Bruttoreaktion. Diese Periode ist hinsichtlich der Stabilen die „*Umsatzperiode*". Ihr geht als Reaktionsakt *mindestens eine* hinsichtlich der Stabilen umsatzlose „*Vorperiode*" oder „*Einleitungsperiode*" voraus, während der sich der *stationäre Zustand* ausbildet. Dieser entspricht mit Ende der Vorperiode vornächst einer stehenden, während der Umsatzperiode aber einer *laufenden* Beziehung. Systeme mit Bruttoreaktionen sind stets Mehrakter, die Umsatzperiode ist *ein* Akt des Mehraktes.

Die Umsatzvariablen x der m Teilreaktionen in (II) sind *unbekannt*. Wir setzen nämlich voraus, daß nur der *Zustand der Bruttoreaktion*, der durch ξ definiert ist, durch *Analyse* ermittelt wird. Differenziert man (II) nach der Zeit, so erhält man:

$$\xi' = \Sigma_1 x' = \Sigma_2 x' = \ldots, \tag{III}$$

welche Gleichungen *zweierlei* erlauben. Einmal vermag man nach

$$\Sigma_1 x' = \Sigma_2 x' = \Sigma_3 x' = \ldots \tag{IV}$$

durch Einsetzen der betreffenden Partialgeschwindigkeiten x' nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration der *Instabilen* als Funktion

der Stabilen und damit der Umsatzvariablen ξ der Bruttoreaktion zu berechnen. Geht man mit ihren Werten in die Gl. (III), so ergibt sich nach *einer* dieser Gleichungen für ξ' die Geschwindigkeit ξ' der Bruttoreaktion als Funktion von ξ. Letztere lautet also:

$$\xi' = \varphi(\xi) \qquad \text{(V)}$$

und ist somit mathematisch von *derselben* Form wie die einer *Einzelreaktion.*

Das System (I) der simultanen Differentialgleichungen impliziert auch die Gl. (IV) als Grenzfall.

Zur *Berechnung der Instabilen* nach (IV) ist folgendes zu sagen: Unter den Teilreaktionen können sich auch solche befinden, die *aktweise relativ derart langsam* sind, daß ihr x' gegenüber den anderen Teilgeschwindigkeiten vernachlässigt, also *Null* gesetzt werden kann. Auf der anderen Seite können wieder einzelne Teilreaktionen *aktweise relativ derart rasch* sein, daß sie sich im laufenden Gleichgewichte oder „*Fließgleichgewichte*" befinden. Ihre Geschwindigkeit ist alsdann praktisch von der unbestimmten Form $\infty - \infty$ der Mathematik, die bekanntlich jeden Wert annehmen kann. Die Geschwindigkeiten x' derartiger Reaktionen sind aus den Ausdrücken $\Sigma x'$ durch *Elimination zu entfernen.* Ihr Wert wird *nicht* durch die Terme des Fließgleichgewichtes *selbst*, sondern von jenen *relativ langsamen* Teilreaktionen, die von ihrem Gleichgewichte *entfernt* sind und das Fließgleichgewicht zu stören suchen, bestimmt. Diese von ihrem Gleichgewichte entfernten Reaktionen sind geschwindigkeits- oder *zeitbestimmend* (engl. rate determining). Sie bestimmen auch den Wert der Geschwindigkeit der Fließgleichgewichte, mit welchen sie in Wechselwirkung treten (H, 150). Jedes Fließgleichgewicht liefert für *eines* der Instabilen eine Beziehung.

Reagieren die Instabilen in den zeitbestimmenden Teilreaktionen nur mit den Stabilen, so erfolgt ihre Berechnung nach Gleichungen *ersten* Grades. Derartige Systeme mögen daher als *lineare* bezeichnet werden. Reagieren die Instabilen auch mit ihresgleichen, so resultieren algebraische Gleichungen zweiten und höheren Grades. Von ihren Wurzeln haben nur die positiven und reellen einen physikalischen Sinn, denn die Konzentrationen sind *stets* positiv und reell. Die physikalischen Wurzeln sind überdies immer *einfache*, denn das chemische Gleichgewicht ist *eindeutig* (H, 93).

Die Gl. (III) sind der Ausdruck für das „*Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten*" (PGP) und besagen, daß die Summen Σ der Partialgeschwindigkeiten untereinander gleich und gleich der Geschwindigkeit der Bruttoreaktion sind. Im Falle *unverzweigter* Reaktionslinien bestehen die Summen Σ nur aus einem *einzigen* Gliede. Das PGP ist dann von der *einfachen* Form:

$$\xi' = x_1' = x_2' = x_3' = \ldots, \qquad \text{(VI)}$$

wobei die Partialgeschwindigkeiten, wie in der allgemeinen Gl. (III), noch rationale *Zahlenfaktoren* führen können (H, 149, 171).

Die Geschwindigkeit einer *Einzelreaktion* ist nach dem kinetischen Massenwirkungsgesetze als *Differenz zweier Terme*, die — wie das x' selbst — Funktionen der Umsatzvariablen x sind, gegeben. Sie soll „*Richtungsdifferenz*" (RD) genannt werden, weil sich aus ihrem Vorzeichen die Richtung ergibt, nach welcher die Reaktion im Experimente verläuft. Ist die RD *Null* oder eine *kleine* Differenz, so herrscht *Gleichgewicht*. In diesem Falle darf man also die beiden Terme einander gleichsetzen. Das gilt auch für Fließgleichgewichte. Die Geschwindigkeit ξ' einer *Bruttoreaktion* nach (V) enthält als faktorielles Glied ebenfalls Richtungsdifferenzen, deren Terme im Gleichgewicht der Bruttoreaktion einander gleichgesetzt werden können. Während aber die RD einer Einzelreaktion die RGK der *letzteren* enthält, enthält die der Bruttoreaktion *allein die der Teilreaktionen*, denn wir setzen voraus, daß die Bruttoreaktion nur über Teilreaktionen und *nicht auch direkt* verläuft. Neben der RD enthält der Ausdruck ξ' für die RG der Bruttoreaktion noch ein weiteres faktorielles Glied, das wir den „*Geschwindigkeitsfaktor*" (GF) nennen können. Während die RD positiv, negativ wie Null sein kann, ist der GF stets *positiv* und in der Regel auch endlich. Er sagt also *nichts* über die Reaktionsrichtung aus, für die allein die RD verantwortlich ist. Der GF einer Bruttoreaktion kann im allgemeinen neben den RGK der Teilreaktionen auch Konzentrationen der *Reaktanten* der Bruttoreaktion sowie die Anfangskonzentrationen etwaiger *Katalysatoren* enthalten. Er ist dann eine *Variable*, deren Wert sich mit ξ ändert. Zuweilen enthält der GF einer Bruttoreaktion *nur* RGK der Partialreaktionen. Diese GF sind dann *konstant*, die Bruttoreaktion verhält sich im Experimente so, als ob sie eine Direktreaktion wäre. Man kann daher derartige Bruttoreaktionen als „*Pseudodirektreaktionen*" bezeichnen. Der GF einer Einzelreaktion, also einer *wahren* Direktreaktion, hat stets den Wert *Eins*. Sowie *alle* Teilreaktionen einer Bruttoreaktion ins Gleichgewicht gelangt sind, muß es auch die Bruttoreaktion sein.

Nach der Geschwindigkeitsgleichung (V) verhält sich im Umsatzakte eine Bruttoreaktion wie eine Einzelreaktion. Sie kann mit anderen Bruttoreaktionen und Einzelreaktionen in Wechselwirkung treten und derart ein weiteres System von Simultanreaktionen bilden.

Geschwindigkeitsgleichungen der Form (V) haben sich in einer Unzahl von praktischen Fällen von Bruttoreaktionen aufdecken lassen, die Gl. (V) ist also experimentell sehr gut verifiziert. Ihr Zustandekommen ist jedoch an die *Ausbildung* des *stationären Zustandes* zwischen den Stabilen und Instabilen *gebunden*. Sie wird um so mehr begünstigt,

je *geringer* die Zahl der Teilreaktionen, *je mehr* von letzteren im *Fließgleichgewichte* sind und je *niedriger* der Grad der algebraischen Gleichungen ist, nach welchen sich im stationären Zustande die Instabilen aus den Stabilen berechnen, also am leichtesten bei *linearen* Systemen.

Die Ausbildung des stationären Zustandes ist jedoch *keine Naturnotwendigkeit*. Das Zeitgesetz des Simultansystems sind dann allein die simultanen Differentialgleichungen (I), deren Überprüfung experimentell und theoretisch unsagbar schwierig ist. Die bei tieferen Temperaturen Instabilen können überdies bei höheren zu *Stabilen* werden. Diese Verhältnisse sind augenscheinlich bei jenen Systemen vorgelegen, die bei *großer* Affinität der Bruttoreaktion durch *geringe* Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet sind, und die durch Zündung (Belichtung) zur *Explosion* führen. Das ist die Ursache, warum derartige Systeme nur schwer erforschbar und dermalen rechnerisch kaum zugänglich sind. Was an ihnen beobachtet oder „gemessen" wurde, ist häufig nur qualitativ oder halbquantitativ.

Die hier dargelegten *allgemeinen* Gesichtspunkte, Beziehungen und Gesetzmäßigkeiten sollen im folgenden an *praktischen Fällen* exemplifiziert werden.

§ 2. Die Bromwasserstoffbildung.

Von dieser Reaktion sagt *H. J. Schumacher*,[6] „daß sie eine der wenigen, wenn nicht sogar die einzige Kettenreaktion, deren Mechanismus in allen Einzelheiten völlig aufgeklärt ist, und deren Teilreaktionen sämtlich quantitativ bestimmt sind". Obwohl ich nicht ganz dieser Meinung bin, soll diese Reaktion herangezogen werden, weil sich an ihr und der analogen Chlorknallgasreaktion die Vorstellung der Kettenreaktion entwickelt hat, und weil das Zeitgesetz dieser Reaktion dank der Messungen von *M. Bodenstein* und seiner Schule fast restlos bekannt ist.

Die Form dieses Zeitgesetzes sowie qualitative Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß die *einatomigen* Molekeln Br und H an dem Chemismus des Vorganges beteiligt sind. Läßt man nach dem „Prinzip der Einfachheit der Urreaktionen" (H, 40) nur mono- und bimolekulare Urreaktionen zu, so kommen grundsätzlich folgende fünf Teilreaktionen in Betracht:

$$H_2 + Br = HBr + H, \tag{1}$$

$$Br_2 + H = HBr + Br, \tag{2}$$

$$Br_2 = 2\,Br, \tag{3}$$

$$HBr = H + Br, \tag{4}$$

$$H_2 = 2\,H, \tag{5}$$

[6] *H. J. Schumacher*, Chemische Gasreaktionen, S. 414. Dresden und Leipzig. 1938.

die in ihrer Zusammenwirkung zu:

$$H_2 + Br_2 = 2\,HBr \tag{I}$$

als Bruttoreaktion führen.

Es ist sofort ersichtlich, daß zwischen den $m = 5$ Partialreaktionen die $\varrho = 2$ unabhängigen Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} (2) + (4) &= (3), \\ (1) + (4) &= (5) \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

bestehen, daß somit von den fünf Reaktionen nur $n = m - \varrho = 5 - 2 = 3$ Reaktionen *unabhängig* sind. Die m Reaktionen lassen sich nach

$$p = \binom{m}{n} = \frac{m!}{n!\,(m-n)!} = 10$$

auf zehnerleiweise zu n-Gruppen kombinieren:

$$\left.\begin{aligned} &123, \quad 124, \quad 125, \quad 134, \quad 135, \\ &(145), \quad (234), \quad 235, \quad 245, \quad 345, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wenn wir der Kürze halber die Klammern der Einzelreaktionen weglassen.

Von den zehn Dreierkombinationen sind die geklammerten (145) und (234) „*verboten*", weil sie Reaktionen führen, die nach (6) voneinander *nicht unabhängig* sind. Alle übrigen sind „*erlaubt*" und gleichberechtigt.

Was für die Reaktionen gilt, gilt auch für ihre Gleichgewichte. Wenn *drei* der erlaubten Kombinationen im Gleichgewichte sind, so ist es auch das *ganze System*. Bezeichnen wir die Gleichgewichtskonstanten (GK) mit großem K, die RGK der Hinreaktionen mit kleinem k, die der Rückreaktionen mit kleinem l, die laufenden und die Anfangsmengen in Molen je Liter wie folgt:

H_2	Br_2	HBr	Br	H
A	B	C	y	z
a	b	c	y_0	z_0,

so ist im totalen *Gleichgewichte*:

$$\left.\begin{aligned} \frac{C\,z}{A\,y} = K_1 = \frac{k_1}{l_1} \qquad \frac{C\,y}{B\,z} = K_2 = \frac{k_2}{l_2} \\ \frac{y^2}{B} = K_3 = \frac{k_3}{l_3} \qquad \frac{y\,z}{C} = K_4 = \frac{k_4}{l_4} \qquad \frac{z^2}{A} = K_5 = \frac{k_5}{l_5} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

und entsprechend den Beziehungen (6) zwischen den fünf Reaktionen:

$$K_2\,K_4 = K_3, \qquad K_1\,K_4 = K_5. \tag{9}$$

Führt man für die GK die RGK der Hin- und Rückreaktionen ein, o erhält man für letztere aus (9):

$$k_2\, l_3\, k_4 = l_2\, k_3\, l_4, \qquad k_1\, k_4\, l_5 = l_1\, l_4\, k_5 \tag{10}$$

ls Ausdruck für das PTR. Von den zehn RGK sind also nur *acht frei*, ie restlichen *zwei*, z. B. l_3 und l_5, folgen aus den übrigen. Analog folgen K_3 und K_5 aus den übrigen GK nach (9).

Zur Beschreibung des *Zustandes* des reagierenden Systems genügen die Umsatzvariablen der *unabhängigen* Reaktionen. Wählen wir *willkürlich* die erlaubte Kombination 123 mit den Umsatzvariablen u_1, u_2, u_3, o ergibt die chemische Stöchiometrie für die laufenden Konzentrationen:

$$\left.\begin{aligned} A &= a - x_1 - x_5 = a - u_1, \\ B &= b - x_2 - x_3 = b - u_2 - u_3, \\ C &= c + x_1 + x_2 - x_4 = c + u_1 + u_2, \\ y &= y_0 - x_1 + x_2 + 2\,x_3 + x_4 = y_0 - u_1 + u_2 + 2\,u_3, \\ z &= z_0 + x_1 - x_2 + x_4 + 2\,x_5 = z_0 + u_1 - u_2, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

enn x_1 bis x_5 die Umsatzvariablen der $m = 5$ Reaktionen sind.

Hieraus folgt durch Gegenüberstellung:

$$u_1 = x_1 + x_5, \qquad u_2 = x_2 - x_4 - x_5, \qquad u_3 = x_3 + x_4 + x_5. \tag{12}$$

Zur Beschreibung des *Vorganges* haben wir diese Gleichungen nach er Zeit zu differenzieren und für x_1' bis x_5' die Teilgeschwindigkeiten ller $m = 5$ Reaktionen einzusetzen:

$$\left.\begin{aligned} u_1' &= (k_1\, A\, y - l_1\, C\, z) + (k_5\, A - l_5\, z^2), \\ u_2' &= (k_2\, B\, z - l_2\, C\, y) - (k_4\, C - l_4\, y\, z) - (k_5\, A - l_5\, z^2), \\ u_3' &= (k_3\, B - l_3\, y^2) + (k_4\, C - l_4\, y\, z) + (k_5\, A - l_5\, z^2). \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Stellen wir die Konzentrationen der Reaktanten als Funktionen on u_1, u_2, u_3 nach (11) dar, so entsprechen die simultanen Differentialeichungen (13) den Gl. (I) in § 1. In *geschlossener* Form sind diese Gleichungen nur dann integrierbar, wenn ihre Reaktionen alle *monomolekular* sind (H, 190). Je nach der Integrationsmethode lassen sich ntweder die Stoffvariablen u_1, u_2, u_3 ... oder die Zeit t explizit darellen.

Entsprechend der Zahl 3 der unabhängigen Reaktionen kann unser ystem als Einakter, Zweiakter und Dreiakter verlaufen. Ob das eine der das andere zutrifft, hängt von den *relativen* Geschwindigkeiten der inzelreaktionen ab. Letztere werden durch die RGK und die relativen nd absoluten Werte der Konzentrationen der Reaktanten bestimmt. ach dem Satz von der Allgegenwart aller Stoffe und Elemente in jeder

Phase sind die Konzentrationen grundsätzlich immer *endlich*[7]. Nur dann, wenn die Geschwindigkeiten einer erlaubten Gruppe *kommensurabel* sind, liegt ein *Einakter* vor. Bei der großen Verschiedenheit der RG ist dieser Fall *nicht sehr wahrscheinlich*, die Einakter sind selten (H, 22). Sind die Geschwindigkeiten *sehr verschieden*, so kommt es zu den *Mehraktern*.

Nimmt man etwa die erlaubte Gruppe 123 her, so folgen durch Kombination und Permutation die *Zweiakter*:

$$12\,|\,3 \quad 13\,|\,2 \quad 23\,|\,1 \quad 1\,|\,23 \quad 2\,|\,13 \quad 3\,|\,12,$$

wo die Striche die Reaktionen der einzelnen Akte trennen. Das gibt bei den acht erlaubten Gruppen $6 \cdot 8 = 48$ verschiedene Zweiakter. Ferner die *Dreiakter*:

$$1\,|\,2\,|\,3 \quad 1\,|\,3\,|\,2 \quad 2\,|\,1\,|\,3 \quad 2\,|\,3\,|\,1 \quad 3\,|\,1\,|\,2 \quad 3\,|\,2\,|\,1$$

und insgesamt $6 \cdot 8 = 48$ *Dreiakter*. Den $1 \cdot 8 = 8$ Einaktern stehen also 48 Zweiakter und ebensoviel Dreiakter gegenüber, woraus die ungeheure Mannigfaltigkeit des Reaktionsablaufes hervorgeht. Mit Ablauf des jeweils *letzten* Aktes ist das totale Gleichgewicht erzielt.

Von unseren fünf Reaktionen ist sehr wahrscheinlich (3) die *relativ rascheste*. Die rasche Einstellungsgeschwindigkeit des *Gleichgewichtes* $Br_2 \rightleftarrows 2\,Br$ geht daraus hervor, daß es beim raschen Abschrecken des heißen Bromdampfes „nicht hängen bleibt". Daher sind die Eigenschaften der einatomigen Halogene von Raumtemperatur kaum bekannt, obschon die allotropen Formen Br und J schon von *Viktor Meyer*, also vor langer Zeit, entdeckt worden sind. Ganz anders steht es um den viel später entdeckten atomaren Wasserstoff H. Wir haben nicht nur eine „Chemie", sondern auch eine „Technik" des letzteren (*Langmuir*-Fackel).

Als erster Akt verläuft also (3), und sind (1) *und* (2) ihrer Geschwindigkeit nach die *nächst raschesten*, so liegt der *Zweiakter* 3 | 12 vor. Im *ersten* Akte der letzteren entarten die Gl. (12) zu $u_1 = u_2 = 0$ und $u_3 = x_3$, und das Zeitgesetz des *ersten Aktes* lautet:

$$u_3' = x_3' = k_3\,(b - x_3) - l_3\,(y_0 + 2\,x_3)^2.$$

Mit Ende desselben ist $Br_2 = 2\,Br$ ein *stehendes* Gleichgewicht und daher $k_3\,(b - x_3) = l_3\,(y_0 + 2\,x_3)^2$. Der *zweite* Akt setzt ein, sowie x_1 und x_2 gegenüber x_3 nicht mehr vernachlässigbar sind. Alsdann ist $u_1 = x_1$, $u_2 = x_2$, $u_3 = x_3$ und $Br_2 = 2\,Br$ ein *Fließgleichgewicht*, also:

$$k_3\,(b - x_2 - x_3) = l_3\,(y_0 - x_1 + x_2 + 2\,x_3)^2.$$

[7] *H. Ulich*, Physikalische Chemie, 3. Aufl., S. 94. Dresden und Leipzig. 1941.

lit der physikalischen Wurzel x_3 geht man in die beiden Gleichungen:

$$u_1' = x_1' = k_1 (a - x_1) (y_0 - x_1 + x_2 + 2 x_3) - l_1 (c + x_1 + x_2) (z_0 + x_1 - x_2),$$

$$u_2' = x_2' = k_2 (b - x_2 - x_3) (z_0 + x_1 - x_2) -$$

$$- l_2 (c + x_1 + x_2) (y_0 - x_1 + x_2 + 2 x_3)$$

es zweiten und letzten Reaktionsaktes.

Ist hingegen *nach* dem raschen (3) von den beiden Reaktionen (1) nd (2) *etwa* (2) die raschere, so ist der *Dreiakter* 3 2 1 vorgelegen. Der rste Akt des letzteren ist derselbe wie vorhin. Während des *zweiten* ktes ist $u_1 = 0$, $u_2 = x_2$ und $u_3 = x_3$, die Reaktion (3) Fließgleichgewicht. lit der physikalischen Wurzel x_3 desselben nach:

$$k_3 (b - x_2 - x_3) = l_3 (y_0 + x_2 + 2 x_3)^2$$

eht man in die Geschwindigkeitsgleichung des *zweiten* Aktes:

$$u_2' = x_2' = k_2 (b - x_2 - x_3) (z_0 - x_2) - l_2 (c + x_2) (y_0 + x_2 + 2 x_3).$$

Wenn x_1 nicht mehr vernachlässigbar ist, setzt der *dritte* und letzte kt ein, indem $u_1 = x_1$, $u_2 = x_2$ und $u_3 = x_3$. Während des letzteren nd die Reaktionen (3) *und* (2) Fließgleichgewichte und daher:

$$k_3 (b - x_2 - x_3) = l_3 (y_0 - x_1 + x_2 + 2 x_3)^2,$$

$$(b - x_2 - x_3) (z_0 + x_1 - x_2) = l_2 (c + x_1 + x_2) (y_0 - x_1 + x_2 + 2 x_3).$$

lit den physikalischen Wurzeln x_3 und x_2 geht man in die Gleichung es zeitbestimmenden Vorganges des dritten Aktes:

$$' = x_1' = k_1 (a - x_1) (y_0 - x_1 + x_2 + 2 x_3) - l_1 (c + x_1 + x_2) (z_0 + x_1 - x_2).$$

Es braucht kaum gezeigt zu werden, daß die nämlichen Gesetze der G resultieren, wenn man die Reaktionen einer *anderen* erlaubten Gruppe s die *unabhängigen* wählt. Beispielsweise ist für die Gruppe 345 mit en Variablen u_3, u_4, u_5:

$$u_3 = x_2 + x_3, \quad u_4 = - x_1 - x_2 + x_4, \quad u_5 = x_1 + x_5.$$

Das u_3 dieser Gruppe ist natürlich ein *anderes* als das der Gruppe 123. m *einfachsten* werden die Formeln, wenn man als unabhängige Reaktio- en jene wählt, die in dem betreffenden n-Akter *tatsächlich* verlaufen. ie Formeln (13) gelten für den allgemeinen Fall des gleichzeitigen erlaufes *aller* m Reaktionen. Im letzteren Falle tun alle erlaubten ruppen die gleichen Dienste.

Mit den 48 Zweiaktern und 48 Dreiaktern sowie den 8 Einaktern r erlaubten Dreierkombinationen ist die Mannigfaltigkeit des Reak- nsgeschehens bei weitem noch nicht erschöpft, denn es können auch *hr* als drei Teilreaktionen an dem Geschehen Anteil haben. Sind ispielsweise während des *dritten* Aktes des Dreiakters 3 2 1 die RG

von (4) und (5) mit (1) kommensurabel, so liegt der Dreiakter 3 | 2 | 145 vor. Die beiden ersten Akte berechnen sich wie vorhin. Zur Berechnung des dritten Aktes greift man zu den Variablen u_1, u_2 und u_3 nach (12) und stellt u_2 und u_3 aus den laufenden Gleichgewichten (3) und (2) als Funktionen von u_1 dar, geht mit den letzteren in die *erste* Gleichung von (13) und gewinnt so die Geschwindigkeit u_1' des dritten Aktes als Funktion von u_1.

Die allgemeinen Gleichungen implizieren auch das Auftreten von *Instabilen* in der Reihe der Reaktanten. Bei nicht allzu hohen Temperaturen sind das die Reaktanten Br und H. Die letzten drei Reaktionen sind dann *jede für sich* „umsatzlos" in dem von mir dargelegten Sinne.[8] Ein merklicher Umsatz nach ihnen wird nur dadurch herbeigeführt, daß die Instabilen nach anderen Teilreaktionen entsprechend vollkommen und rasch wieder abgefangen werden, was für *alle* Systeme mit Instabilen gilt.

Die Bruttoreaktion (I) der Bildung von HBr aus H_2 und Br_2 vermag, wovon man sich leicht überzeugt, auf folgenden *sechs Reaktionsbahnen* zu verlaufen:

$$\left.\begin{aligned} (\mathrm{I})_1 &= (1) + (3) - (4), & (\mathrm{I})_4 &= 2\,(2) - (3) + (5),\\ (\mathrm{I})_2 &= (2) + (5) - (4), & (\mathrm{I})_5 &= (3) - 2\,(4) + (5),\\ (\mathrm{I})_3 &= 2\,(1) + (3) - (5), & (\mathrm{I})_6 &= (1) + (2). \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Aus diesen Beziehungen zwischen der Bruttoreaktion und den Teilreaktionen folgen sogleich die RD der Bruttoreaktion auf den sechs Bahnen nach:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_1 &= k_1 k_3 l_4 A B - l_1 l_3 k_4 C^2, & \Delta_4 &= k_2^2 l_3 k_5 A B - l_2^2 k_3 l_5 C^2,\\ \Delta_2 &= k_2 l_4 k_5 A B - l_2 k_4 l_5 C^2, & \Delta_5 &= k_3 l_4^2 k_5 A B - l_3 k_4^2 l_5 C^2,\\ \Delta_3 &= k_1^2 k_3 l_5 A B - l_1^2 l_3 k_5 C^2, & \Delta_6 &= k_1 k_2 A B - l_1 l_2 C^2, \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

nicht aber die GF.

Mit Hilfe der Gl. (10) des PTR gewinnt man für die RD die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} l_2 \Delta_1 &= l_3 k_4 \Delta_6, & l_1 \Delta_4 &= l_2 k_3 l_5 \Delta_6,\\ l_1 \Delta_2 &= k_4 l_5 \Delta_6, & l_1 l_2 \Delta_5 &= k_4^2 l_3 l_5 \Delta_6,\\ l_2 \Delta_3 &= l_1 l_3 k_5 \Delta_6, \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

so daß mit der Nullwerdung *einer* dieser RD auch *alle anderen* Null geworden sind und das Gleichgewicht der *Bruttoreaktion* erreicht erscheint.

Während mit der Nullwerdung von Δ_1 bis Δ_5 auch das *ganze System* im Gleichgewichte ist, gilt letzteres für Δ_6 *nur* hinsichtlich der *Bruttoreaktion*, das *System* ist nach den erlaubten Gruppen in (7) nur dann

[8] *A. Skrabal*, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **77**, 1 (1944).

n Gleichgewichte, wenn *neben* $\Delta_6 = 0$ noch *eine* der Reaktionen (3), 4), (5) im Gleichgewichte ist, worauf noch zurückzukommen sein wird. ie Nullwerdung von Δ_1 bis Δ_6 erfolgt im *Umsatzakte*.

Im Umsatzakte gelten für die Stabilen in ihrer Abhängigkeit von er Umsatzvariablen der Bruttoreaktion:

$$A = a - \xi, \quad B = b - \xi, \quad C = c + 2\,\xi. \tag{17}$$

Durch Gegenüberstellung mit (11) folgt für den *Zustand* im Umsatzakt:

$$\xi = u_1 = u_2 + u_3 = \frac{1}{2}\,(u_1 + u_2),$$

der mit Benützung von (12):

$$\xi = x_1 + x_5 = x_2 + x_3 = \frac{1}{2}\,(x_1 + x_2 - x_4) \tag{18}$$

nd für den *Vorgang*:

$$\xi' = x_1' + x_5' = x_2' + x_3' = \frac{1}{2}\,(x_1' + x_2' - x_4'). \tag{19}$$

Das gibt für die Partialgeschwindigkeiten untereinander die *zwei nabhängigen* Beziehungen:

$$x_1' + x_5' = x_2' + x_3' = \frac{1}{2}\,(x_1' + x_2' - x_4'), \tag{20}$$

ir welche wir identisch auch schreiben können:

$$\left.\begin{aligned} x_1' &= x_2' + 2\,x_3' + x_4', \\ x_2' &= x_1' + x_4' + 2\,x_5'. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Die Gl. (18), (19) und (20) entsprechen den Gl. (II), (III) und (IV) § 1.

Für die Zwecke des *Rechnens* wollen wir die Zahl *drei* der Gleichungen, ach welchen wir ξ' ermitteln können, mit Hilfe der Gl. (21) auf sieben ermehren:

$$' = x_1' + x_5' = x_2' + x_3' = x_1' + x_3' + x_4' + 2\,x_5' = x_2' + 2\,x_3' + x_4' + x_5'$$

$$= x_1' - x_3' - x_4' = x_2' - x_4' - x_5' = \frac{1}{2}\,(x_1' + x_2' - x_4'). \tag{22}$$

Setzt man in (21) die Partialgeschwindigkeiten ein, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} {}_1 A\,y - l_1 C\,z) &= (k_2 B\,z - l_2 C\,y) + 2\,(k_3 B - l_3 y^2) + (k_4 C - l_4 y\,z), \\ k_2 B\,z - l_2 C\,y) &= (k_1 A\,y - l_1 C\,z) + (k_4 C - l_4 y\,z) + 2\,(k_5 A - l_5 z^2), \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

onach sich y und z berechnen. Das führt zu Gleichungen höheren rades. Mit den physikalischen Wurzeln von y und z gehen wir in *eine* er Gleichungen für ξ' und erhalten für die gesuchte RG eine Gleichung er Form $\xi' = \varphi\,(\xi)$ entsprechend der Gl. (V) in § 1. Diese Lösung t die *allgemeinste*.

Sie stellt den Chemiker vor eine Rechenarbeit monströser Natur. a die Aufsuchung der Wurzeln höherer algebraischer Gleichungen auf

numerischem Wege erfolgt, ist die Durchrechnung von *Zahlenbeispielen* der mühevolle Weg, der in der chemischen Kinetik zuweilen betreten werden muß.[9]

Hier helfen nun dieselben Überlegungen wie vorhin. Die allgemeine Lösung gilt für den Fall, daß *alle* Teilgeschwindigkeiten *kommensurabel* sind, was aber höchst unwahrscheinlich ist. Vielmehr weiß man aus der Erfahrung, daß die Teilreaktion (3) von *überragender* RG ist. Entweder erfolgt die Einstellung des Gleichgewichtes *gleichzeitig* mit der Stationärwerdung, dann verlaufen beide Vorgänge in einem *Zweiakter* als erster Akt und als zweiter und letzter der Umsatzakt, oder in einem *Dreiakter* stellt sich zunächst das Gleichgewicht (3) ein, als zweiter Akt erfolgt die Stationärwerdung und als dritter der Umsatzakt. Das Ergebnis ist hinsichtlich der Bruttoreaktion das gleiche.

Sowie während des Umsatzaktes die Reaktion (3) Fließgleichgewicht ist, ist die RG x_3' der Teilreaktionen durch Eliminierung zu *entfernen*. Nach den Beziehungen in (22), welche Gleichung für *alle* Berechnungen den *Schlüssel* bildet, ist dann

$$\xi' = x_1' + x_5' = \frac{1}{2}\,(x_1' + x_2' - x_4')$$

oder $x_2' = x_1' + x_4' + 2\,x_5'$ und nach dem Fließgleichgewichte:

$$y = \sqrt{\frac{k_3\,\overline{B}}{l_3}} = \sqrt{K_3\,\overline{B}}$$

Das zweite Instabile folgt aus der quadratischen Gleichung $2\,l_5\,z^2 + \sigma\,z - Q = 0$, wenn man zur Abkürzung setzt:

$$l_1\,C + k_2\,B + l_4\sqrt{K_3\,B} = \sigma,$$

$$(k_1\,A + l_2\,C)\sqrt{K_3\,B} + k_4\,C + 2\,k_5\,A = Q,$$

$$\sigma^2 + 8\,l_5\,Q = R.$$

Zur Berechnung von ξ' verwendet man zweckmäßig *nicht* $\xi' = x_1' + x_5'$, wo z in erster *und* zweiter Potenz aufscheint, sondern den *zweiten* Ausdruck. Eine geringfügige Umformung liefert als Rechenergebnis:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\xi'}{5} &= \frac{x_1'}{2} + \frac{x_2'}{2} - \frac{x_4'}{2}\\
\frac{x_1'}{2} &= \frac{l_1\,C\,\Delta_1 + 2\,A\,\Delta_3 + l_1\,C\,\Delta_6\sqrt{k_3\,l_3\,\overline{B}}}{l_3\,[4\,k_1\,l_5\,A\sqrt{K_3\,\overline{B}} + l_1\,C\,(\sigma + \sqrt{R})]}\\
\frac{x_2'}{2} &= \frac{2\,B\,\Delta_4 + k_2\,B\,\Delta_6\sqrt{k_3\,l_3\,B} + k_2\,B^2\,C\,(k_2\,l_3\,k_4 - l_2\,k_3\,l_4)}{l_3\,[4\,l_2\,l_5\,C\sqrt{K_3\,\overline{B}} + k_2\,B(\sigma + \sqrt{R})]}\\
-\frac{x_4'}{2} &= \frac{l_4\,\Delta_1\sqrt{K_3\,\overline{B}} + 2\,\Delta_5 - l_4\,B\,C\sqrt{K_3\,\overline{B}}\,(k_2\,l_3\,k_4 - l_2\,k_3\,l_4)}{l_3\,[4\,k_4\,l_5\,C + l_4\sqrt{K_3\,\overline{B}}\,B\,(\sigma + \sqrt{R})]}
\end{aligned}\right\} \quad (24)$$

[9] Vgl. *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **51**, 285 (1929).

Der Rundklammerausdruck in den beiden Zählern hat nach dem PTR (10) den Wert Null, die betreffenden Glieder fallen also weg. Der Reaktionsverlauf erfolgt auf *allen* Reaktionsbahnen mit Ausnahme von $(I)_2$. Um die GF zu erfahren, wären die gleichindizierten RD auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen. Sie sind alle *positiv*, wie es sein muß. Die experimentelle *Aufdeckung* des „Zeitgesetzes" (24) würde auf schier unüberwindliche Schwierigkeiten stoßen.

Die Rechnung mit (5) als Fließgleichgewicht ist analog.

Aus dem Fließgleichgewicht (4) folgt $l_4\, y\, z = k_4\, C$, es liefert also nicht den Wert *eines* der Instabilen, sondern nur das Produkt *beider*. Die Berechnung führt daher zu einer biquadratischen Gleichung, es sei daher auf die rechnerische Behandlung dieses Falles verzichtet.

Ist die Reaktion (1) alleiniges Fließgleichgewicht, also $k_1\, A\, y = l_1\, C\, z$, so ergibt sich nach (22):

$$\xi' = x_1' + x_5' = x_1' + x_3' + x_4' + 2\, x_5'$$

Für die Berechnung des zweiten Instabilen z die Beziehung $x_3' + x_4' + x_5' = 0$, die hinsichtlich z^2 linear ist, und als Lösung:

$$\Phi\, z^2 = (k_1\, A)^2\, (k_3\, B + k_4\, C + k_5\, A),$$
$$\Phi = l_3\, (l_1\, C)^2 + k_1\, l_1\, l_4\, A\, C + l_5\, (k_1\, A)^2,$$

wonach für die RG der Bruttoreaktion folgt:

$$\xi' = \frac{l_1\, C\, \Delta_1 + A\, \Delta_3}{\Phi} + \Delta_6 \sqrt{\frac{k_3\, B + k_4\, C + k_5\, A}{\Phi}}. \tag{25}$$

Aus diesem Zeitgesetz gehen auch die GF auf den *drei* Reaktionsbahnen hervor.

Der Fall des Fließgleichgewichtes (2) ist analog. Für y^2 und ξ' resultiert:

$$\Psi\, y^2 = (k_2\, B)^2\, (k_3\, B + k_4\, C + k_5\, A),$$
$$\Psi = l_3\, (k_2\, B)^2 + k_2\, l_2\, l_4\, B\, C + l_5\, (l_2\, C)^2,$$

$$\xi' = \frac{l_2\, C\, \Delta_2 + B\, \Delta_4}{\Psi} + \Delta_6 \sqrt{\frac{k_3\, B + k_4\, C + k_5\, A}{\Psi}}. \tag{26}$$

Weitere Vereinfachungen treten in Erscheinung, sowie *zwei* Teilreaktionen im Fließgleichgewichte sind. Für die Fließgleichgewichte (1) und (3) wird

$$\xi' = x_2' - x_4' - x_5',$$
$$y = \sqrt{K_3\, B} \qquad z = \frac{k_1\, A}{l_1\, C} \sqrt{K_3\, B}$$
$$\xi' = \frac{\Delta_1}{l_1\, l_3\, C} + \frac{A\, \Delta_3}{l_1^2\, l_3\, C^2} + \frac{\Delta_6}{l_1\, C} \sqrt{K_3\, B} \tag{27}$$

und für die Fließgleichgewichte (2) und (3):

$$\xi' = x_1' + x_5',$$

$$y = \sqrt{K_3 B} \qquad z = \frac{l_2 C}{k_2 B}\sqrt{K_3 B}$$

$$\xi' = \frac{A_4}{k_2^2 l_3 B} + \frac{A_6}{k_2 B}\sqrt{K_3 B}. \tag{28}$$

Für (3) und (5) als Fließgleichgewichte ist:

$$\xi' = \frac{1}{2}(x_1' - x_2' - x_4'),$$

$$y = \sqrt{K_3 B}, \quad z = \sqrt{K_5 A},$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{x_1}{2} &= \frac{A A_3}{2\sqrt{l_3 l_5}(k_1 A \sqrt{k_3 l_5 B} + l_1 C \sqrt{l_3 k_5 A})} \\ \frac{x_2'}{2} &= \frac{B A_4}{2\sqrt{l_3 l_5}(k_2 B \sqrt{l_3 k_5 A} + l_2 C \sqrt{k_3 l_5 B})} \\ -\frac{x_4'}{2} &= \frac{A_5}{2\sqrt{l_3 l_5}(l_4 \sqrt{k_3 k_5 A B} + k_4 C \sqrt{l_3 l_5})} \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Diese Beispiele mögen genügen.

Die durch die RD in (15) gekennzeichneten *sechs* Reaktionsbahnen in (14), auf welchen das Gleichgewicht der *Bruttoreaktion* erreicht zu werden vermag, entsprechen bis auf A_6 den *erlaubten* Dreiergruppen in (7). Zur Erzielung des *totalen* Gleichgewichtes müssen die zwei Reaktionen der Bahn A_6 noch durch *eine* der drei Reaktionen (3), (4) oder (5) ergänzt werden:

A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6,
134	245	135	235	345	12.

(30)

Die Zahl der *betretenen* Bahnen in ihrer Abhängigkeit von den Fließgleichgewichten zeigt die nachstehende Tabelle 1. In ihr bedeutet das *Positivzeichen*, daß die betreffende Reaktionsbahn *befahren*, die *Null*, daß sie *nicht* betreten wird. Die eingeklammerten Zahlen besagen, *wieviele* der Teilreaktionen auf der befahrenen Bahn *zeitbestimmend* sind. Unter *Z* steht die *Zahl* dieser Bahnen. (Siehe die Tabelle 1.)

Bei *mangelnden* Fließgleichgewichten werden *alle* Bahnen betreten, was sich aus der Sachlage ergibt, daß die RG aller Teilreaktionen kommensurabel sind. Bei *vorhandenen* Fließgleichgewichten werden von den Bahnen A_1 bis A_5 *nur jene* befahren, die die betreffenden Fließgleichgewichte enthalten. Fließgleichgewichte erhöhen also die Chancen jener Bahnen, die sie führen. Die Bahn A_6 wird stets betreten, mit Ausnahme der Fälle der Fließgleichgewichte 34, 35 und 45, weil diese *nur eine* zeitbestimmende Reaktion verlangen, während auf der Bahn A_6 *zwei* erforderlich wären. Die Chancen der Einstellung des stationären Zustandes

ind um so *besser*, je *geringer* die Zahl der zeitbestimmenden Teilreak-ionen ist. In allen anderen Fällen ist die Zahl der zeitbestimmenden Teilreaktionen auf der Bahn Δ_6 gleich oder geringer als auf den anderen Bahnen. In all diesen Fällen wird daher auch die Bahn Δ_6 betreten.

Tabelle 1.

Fließgl.	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5	Δ_6	Z
0	+ (3)	+ (3)	+ (3)	+ (3)	+ (3)	+ (2)	6
1	+ (2)	0	+ (2)	0	0	+ (1)	3
2	0	+ (2)	0	+ (2)	0	+ (1)	3
3	+ (2)	0	+ (2)	+ (2)	+ (2)	+ (2)	5
5	0	+ (2)	+ (2)	+ (2)	+ (2)	+ (2)	5
4	+ (2)	+ (2)	0	0	+ (2)	+ (2)	4
13	+ (1)	0	+ (1)	0	0	+ (1)	3
15	0	0	+ (1)	0	0	+ (1)	2
14	+ (1)	0	0	0	0	+ (1)	2
23	0	0	0	+ (1)	0	+ (1)	2
25	0	+ (1)	0	+ (1)	0	+ (1)	3
24	0	+ (1)	0	0	0	+ (1)	2
34	+ (1)	0	0	0	+ (1)	0	2
35	0	0	+ (1)	+ (1)	+ (1)	0	3
45	0	+ (1)	0	0	+ (1)	0	2

Die Geschwindigkeiten der Bruttoreaktionen der Tabelle wurden lle *berechnet* mit Ausnahme des Falles des Fließgleichgewichtes 4. Auf etzteren Verlauf wurde wegen der rechnerischen Schwierigkeiten (Gleihung vierten Grades) allein aus Analogiegründen geschlossen.

In den Kombinationen von zwei Fließgleichgewichten *fehlt* 12, weil nit dieser Kombination nach Δ_6 die *Bruttoreaktion*, noch nicht aber das anze System im Gleichgewichte ist. Auf den Bahnen Δ_1 bis Δ_5 sind zwei Fließgleichgewichte möglich, mit dreien ist nicht nur die Bruttoreaktion, ondern das ganze System im Gleichgewichte, worauf bereits eingangs erwiesen wurde. Es rührt dies davon her, daß die Zahl der *unabhängigen* Reaktionen des Systems *drei* beträgt.

Wie relativ *rasche* Teilreaktionen zu Fließgleichgewichten und in eiterer Folge zur *Verminderung* der Reaktionsbahnen führen, so wird etzteres auch durch relativ *langsame* bewirkt, sowie die Geschwindigkeit er letzteren gegenüber der der anderen vernachlässigt und damit *Null* esetzt werden kann.

Wenn etwa $x_5' = 0$ gesetzt wird, so verschwinden gemäß (30) alle D bis auf Δ_1 und Δ_6, und es resultiert an Stelle der Sechsbahn- eine *weibahnreaktion*. Nach (22) wird:

$$\xi' = x_1' = x_2' + x_3' = x_1' + x_3' + x_4',$$

und zur Berechnung der zwei Instabilen resultieren die zwei unabhängigen Beziehungen $x_1' - x_2' + x_3'$ und $x_3' + x_4' = 0$. Nach ihnen ergibt sich eine *kubische* Gleichung. Zur Vereinfachung der Rechnung sei angenommen, daß die Reaktion (3) im Fließgleichgewicht sei, wonach sich $y = \sqrt{K_3 B}$ ergibt. Das z folgt dann aus $x_1' = x_2' - x_4'$ zu:

$$z = \frac{(k_1 A + l_5 C)\sqrt{K_3 B} + k_4 C}{l_1 C + k_2 B + l_4 \sqrt{K_3 B}}.$$

und für die RG der Bruttoreaktion:

$$\xi' = \frac{\Delta_1 + l_3 \Delta_6 \sqrt{K_3 B}}{l_3 (l_1 C + k_2 B + l_4 \sqrt{K_3 B})}. \tag{31}$$

Dieselbe Gleichung folgt natürlich auch aus (24) durch Entartung, indem für $x_5' = 0$ auch $\Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_4 = \Delta_5 = 0$ wird, ferner $8 l_5 Q = 0$ und $\sqrt{R} = \sigma$.

Nach den Gl. (22) ergeben sich auch die sechs *Einbahnreaktionen*, deren RG durch ξ' mit dem Index der RD gekennzeichnet seien:

$$\left.\begin{aligned}
x_2' = x_5' = 0, \quad & \xi' = \xi_1' = x_1' = x_3' = -x_4', \\
x_1' = x_3' = 0, \quad & \xi' = \xi_2' = x_2' = -x_4' = x_5', \\
x_2' = x_4' = 0, \quad & \xi' = \xi_3' = \frac{x_1'}{2} = x_3' = -x_5'. \\
x_1' = x_4' = 0, \quad & \xi' = \xi_4' = \frac{x_2'}{2} = -x_3' = x_5', \\
x_1' = x_2' = 0, \quad & \xi' = \xi_5' = x_3' = -\frac{x_4'}{2} = x_5', \\
x_3' = x_4' = x_5' = 0, \quad & \xi' = \xi_6' = x_1' = x_2'.
\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Diese Einbahnreaktionen entsprechen den Gl. (VI) in § 1 für *unverzweigte* Reaktionslinien. Sie lassen sich wie die RD aus den Beziehungen (14) *direkt* herauslesen.

In den Fällen ξ_1' bis ξ_5' sind *zwei* Fließgleichgewichte, im Falle ξ_6' nur *eines* möglich. Ihre RG stehen alsdann in einfacher Beziehung zu den entsprechenden Mehrbahnreaktionen. So gilt beispielsweise im Falle der Fließgleichgewichte der Reaktionen (1) und (3) für die Geschwindigkeit der Dreibahnreaktion nach (27):

$$\xi' = x_2' - x_4' - x_5'$$

und im Zusammenhalt mit (32):

$$\xi_1' = -x_4', \quad \xi_3' = -x_5', \quad \xi_6' = x_2'$$

und daher:

$$\xi' = \xi_1' + \xi_3' + \xi_6'.$$

Die Geschwindigkeit der Mehrbahnreaktion setzt sich *additiv* aus denen der Einbahnreaktionen zusammen. Das kann nur dann zutreffen, wenn

ie GF der RD der Einbahn- und der Mehrbahnreaktionen *dieselben* ind. Das ist in unserem Gesamtsystem bei *zwei* Fließgleichgewichten er Fall, da alsdann die RG der Einbahnreaktionen durch eine *einzige* eilgeschwindigkeit definiert sind.

Sowie *keine* Fließgleichgewichte vorliegen, erfolgt die Berechnung er Instabilen in den Einbahnreaktionen ξ_1' bis ξ_5' nach algebraischen leichungen *höheren* Grades. Der Verlauf derartiger Bruttoreaktionen st *nicht* sehr wahrscheinlich, weil sich alsdann der stationäre Zustand ur schwer auszubilden vermag. Von allen Einbahnreaktionen hat daher as *lineare* System ξ_6' mit der RD Δ_6 die besten Chancen und die größte ahrscheinlichkeit für sich. Auch in den Mehrbahnreaktionen tritt diese D am *häufigsten* auf, nach der Tabelle 1 unter 15 Fällen *zwölfmal*, lle anderen nur je *siebenmal*. Aus allen diesen Überlegungen und erechnungen können wir schließen, daß von den sechs Reaktionswegen n (14) die Bahn $(I)_6 = (1) + (2)$ die *bevorzugte* ist.

Die Reaktionsbahn Δ_6 wird *allein* betreten, sowie ihre Stationaritätsedingung $x_1' = x_2'$ im Vorakte eingestellt ist und *jede* der Teilgeschwindigkeiten, die mit x_1' oder x_2' eine Reaktionsbahn bilden — es sind das ach (14) die Bahnen Δ_1 bis Δ_4 — gegenüber $x_1' = x_2'$ verschwindend *lein* ist. Alsdann wird aber auch die Bahn Δ_5 nicht beschritten, und s bleibt die Bahn Δ_6 als die *allein befahrene* zurück.

Die Einbahnreaktion $\xi' = \xi_6' = x_1' = x_2'$ ist ganz *eigenartig*, von en anderen fünf Einbahnreaktionen in (32) grundsätzlich verschieden. ach der Gleichung

$$\xi' = \xi_6' = k_1 A\, y - l_1 C\, z = k_2 B\, z - l_2 C\, y \qquad (33)$$

at diese Reaktionsbahn zwar ihre *arteigene* RD: $\Delta_6 = k_1 k_2 A\, B - l_1 l_2 C^2$ wie alle anderen Bahnen, aber mit ihren GF hat es eine beondere Bewandtnis, sie sind vornächst *unbestimmt*, denn den *beiden* nbekannten y und z steht nach (33) nur *eine* Bestimmungsgleichung egenüber.

Die *anderen* Einbahnreaktionen Δ_1 bis Δ_5 sind nach (32) *autark*, re GF werden wie ihre RD von den *eigenen* Teilreaktionen bestimmt, re Reaktionssysteme sind „*Autosysteme*". Die GF der Einbahneaktion Δ_6 werden jedoch — wie in den Mehrbahnreaktionen — von *ystemfremden* Teilreaktionen *mitbestimmt*. Es sind das die Teilreaktionen (3), (4) und (5). Letztere bilden „Appendixe" zum Einbahnsystem Δ_6, eshalb ich vorgeschlagen habe, derartige Einbahnsysteme als „*Appendixysteme*" zu bezeichnen.

Die Ermittlung der GF eines Appendixsystems ist eine *neue Rechenufgabe*. Bei ihrer Lösung muß man sich erinnern, daß von den fünf eilreaktionen unseres *Gesamtsystems drei* unabhängig sind, so daß,

da der *Umsatzakt* bereits vorgegeben ist, das totale Gleichgewicht in *einem Zweiakter* oder in *zwei Dreiaktern* erreicht werden kann.

Wir beginnen mit dem *Zweiakter*. Er ist der *allgemeine*, da er die beiden Dreiakter als Grenzfälle impliziert. Im *ersten*, umsatzlosen Vorakte wird der stationäre Zustand $x_1' = x_2'$ erreicht. Während des *zweiten* Aktes, des Umsatzaktes, ist $x_3' + x_4' + x_5'$, also die *Summe* der Appendixgeschwindigkeiten kommensurabel mit $\xi' = x_1' = x_2'$. Führt man zur Abkürzung ein:

$$k_1 A + l_2 C = k_1 (a - \xi) + l_2 (c + 2\,\xi) = \alpha,$$

$$l_1 C + k_2 B = l_1 (c + 2\,\xi) + k_2 (b - \xi) = \beta,$$

so erhalten wir nach (33):

$$\frac{z}{\alpha} = \frac{y}{\beta} = \frac{z + y}{\alpha + \beta} \tag{34}$$

und für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion:

$$\xi' = \frac{\Delta_6}{\alpha} z = \frac{\Delta_6}{\beta} y = \frac{\Delta_6}{\alpha + \beta} (y + z). \tag{35}$$

Die Addition der Gleichungen für y und z in (11) ergibt:

$$y + z = y_0 + z_0 + 2\,(x_3 + x_4 + x_5) \tag{36}$$

und nach (34) folgt

$$y + z = \frac{\alpha + \beta}{\beta} y. \tag{37}$$

Differenziert man die beiden letzten Gleichungen nach der Zeit t und eliminiert $y' + z'$, so wird:

$$y' = \frac{2\,\beta}{\alpha + \beta} (x_3' + x_4' + x_5')$$

oder — unter Benutzung von (34) —

$$y' = \frac{2\,\beta}{\alpha + \beta} \left[(k_3 B + k_4 C + k_5 A) - (l_3 + \frac{\alpha}{\beta} l_4 + \frac{\alpha^2}{\beta^2} l_5)\ y^2 \right]. \tag{38}$$

Diese Gleichung ist zu integrieren[10] und das Integral in die Gleichung:

$$\xi' = \frac{\Delta_6}{\beta} y \tag{35a}$$

aus (35) einzusetzen. Das Integral von (38) lautet:

[10] Über die Integration s. *A. Skrabal*, Mh. Chem. **64**, 289 (1934); Z. Elektrochem. **42**, 228 (1936); Mh. Chem. **74**, 293 (1943).

$$\left.\begin{aligned} y &= \frac{1+Q\,\Phi}{1-Q\,\Phi}\,R \\ Q &= \frac{\varepsilon - R}{\varepsilon + R} \qquad \varepsilon = \frac{\beta\,(y_o + z_o)}{\alpha + \beta} \\ R &= \beta \sqrt{\frac{k_3\,B + k_4\,C + k_5\,A}{l_3\,\beta^2 + l_4\,\alpha\,\beta + l_5\,\alpha^2}} \\ \Phi &= e^{-\varphi t} = \exp\,(-\varphi\,t), \\ \varphi &= \frac{4}{\alpha+\beta}\sqrt{(k_3\,B + k_4\,C + k_5\,A)\,(l_3\,\beta^2 + l_4\,\alpha\,\beta + l_5\,\alpha^2)}. \end{aligned}\right\} \quad (39)$$

Da A, B, C Funktionen von ξ sind, ist das Zeitgesetz unseres *Appendix-ystems* von der *allgemeinen* Form $\xi' = \varphi\,(\xi, t)$, das eines *Autosystems* on der Form $\xi' = \varphi\,(\xi)$.

Da mit Ende des zweiten Aktes des Zweiakters das *totale* Gleichgewicht rreicht ist und für $t = \infty$ das $\Phi = 0$ und $R = y = \sqrt{K_3\,B}$ und endlich uch $\xi' = \Delta_6 = 0$ ist, sind die Teilreaktionen (1), (2) und (3) im Gleich-ewichte. Nach den erlaubten Kombinationen ist es dann das *ganze ystem* der *fünf* Teilreaktionen. Im Gleichgewichte entartet daher die leichung $R = y$ zu:

$$y = \sqrt{\frac{k_3\,B}{l_3}} = \sqrt{\frac{k_4\,C\,\beta}{l_4\,\alpha}} = \sqrt{\frac{k_5\,A\,\beta^2}{l_5\,\alpha^2}}$$

der — unter Heranziehung von (34) —

$$y = \sqrt{K_3\,B}, \qquad y\,z = K_4\,C, \qquad z = \sqrt{K_5\,A},$$

as zu beweisen war.

Die Zeitgesetze der Dreiakter sind *einfacher* als die des Zweiakters.

In dem *einen* der Dreiakter stellte sich im Vorakte der stationäre ustand $x_1' = x_2' - \xi'$ ein. Während des folgenden Umsatzaktes sind ie Umsätze nach den Reaktionen (3), (4) und (5) noch immer ver-chwindend gegenüber denen nach (1) und (2), aus (36) wird $y + z - y_0 + z_0$, und nach (35) ergibt sich für die Geschwindigkeit der Brutto-eaktion:

$$\xi' = \frac{\Delta_6}{\alpha + \beta}\,(y_o + z_o), \qquad (40)$$

lso das Zeitgesetz einer *katalysierten* Reaktion. Die „Spurenkatalysa-oren" sind die Instabilen Br und H und ihre Wirkung eine additive.

Während des dritten und letzten Aktes verlaufen in *umsatzloser* eaktion die Teilreaktionen (3), (4) und (5). Da bereits nach dem Umsatz-kte (1) und (2) im Gleichgewichte sind, genügt der Verlauf nach *einer* er drei Reaktionen zur Erzielung des totalen Gleichgewichtes.

Das Zeitgesetz (40) der Bruttoreaktion ist als Spurenkatalyse *schlecht produzierbar*. Es folgt als Grenzfall aus dem Zweiakter. Für kleine

Werte der RGK von (3), (4) und (5) nähert sich das q der Null, das Φ der Eins und das y dem ε. Setzt man das $y = \varepsilon$ in die Gl. (35a), so resultiert das Zeitgesetz (40).

Der *zweite* der *Dreiakter* tritt in Erscheinung, sowie von vornherein $(x_3' + x_4' + x_5') \gg (x_1' + x_2')$ ist. Von den drei Geschwindigkeiten x_3', x_4' und x_5' kann *nur eine dominieren*. Wären es zwei, so würden die Bahnen Δ_1 bis Δ_4 betreten werden, wären es drei, die Bahn Δ_5. Wenn allein die Bahn Δ_6 begangen werden soll, so kann *nur eine* dieser drei Reaktionen von überragender Geschwindigkeit gegenüber den Reaktionen (1) und (2) sein. Das Gleichgewicht dieser *einen* Reaktion stellt sich im *ersten Akt* ein. Diese eine Reaktion muß *umsatzlos* sein, wenn Br und H Instabile sind. Während des *zweiten* umsatzlosen Aktes ist sie Fließgleichgewicht und mit Ende dieses Aktes ist $x_1' = x_2'$ geworden. Als letzter und *dritter Akt* verläuft dann der *Umsatzakt*. Je nachdem, *welches* Gleichgewicht sich im *ersten* Akte eingestellt hat, gilt nach (35) für den Umsatzakt *eine* der Gleichungen:

$$\xi' = \frac{\Delta_6}{\beta} \sqrt{K_3 B} \tag{41}$$

$$\xi' = \Delta_6 \sqrt{\frac{K_4 C}{\alpha \beta}} \tag{42}$$

$$\xi' = \frac{\Delta_6}{\alpha} \sqrt{K_5 A}\,. \tag{43}$$

Letztere Zeitgesetze gehen wieder als *Grenzfälle* aus dem Zweiakter hervor. Für einen sehr raschen Appendix wird q sehr groß und das Φ nähert sich der Null, das R dem y, und man erhält:

$$y = \beta \sqrt{\frac{k_3 B + k_4 C + k_5 A}{l_3 \beta^2 + l_4 \alpha \beta + l_5 \alpha^2}}$$

Nach dem vorhin Gesagten muß von den Geschwindigkeiten der drei Appendixe *eine* dominieren, wenn die Bahn Δ_6 *allein* betreten werden soll. Je nach dem dominierenden Appendix werden aus obiger Gleichung für y *drei* Gleichungen:

$$y = \beta \sqrt{\frac{K_3 B}{\beta^2}} \qquad y = \beta \sqrt{\frac{K_4 C}{\alpha \beta}} \qquad y = \beta \sqrt{\frac{K_5 A}{\alpha^2}},$$

und setzt man diese in die Gl. (35a), so erhält man abermals die Zeitgesetze (41), (42) und (43).

Diese Zeitgesetze sind *frei* von y_0 und z_0, und daher sind ihre Reaktionen *sehr gut reproduzierbar*.

Bei der großen Differenziertheit der Reaktionsgeschwindigkeiten sind die Dreiakter *wahrscheinlicher* als der Zweiakter, und das Experiment weist auf den Dreiakter, dessen Umsatzakt nach (41) verläuft. Führt man in die Gl. (16) die Werte von l_3 und l_5 nach (10) ein, so erhält man die Beziehungen:

$$\Delta_6 = \frac{k_2 \Delta_1}{k_3 l_4} = \frac{k_1 \Delta_2}{l_4 k_5} = \frac{k_2 k_4 \Delta_3}{l_1 k_3 l_4 k_5}$$
$$= \frac{k_1 k_4 \Delta_4}{l_2 k_3 l_4 k_5} = \frac{k_1 k_2 \Delta_5}{k_3 k_4 l_4 k_5},$$

und da die RGK der Teilreaktionen (4) und (5) relativ klein sind, sind Δ_1 bis Δ_5 gegenüber Δ_6 klein erster und höherer Ordnung, die Bahn Δ_6 wird *klein* beschritten.

Im Umsatzakte unseres Dreiakters ist $x_1' = x_2' = \xi'$ und (3) Fließgleichgewicht oder $y^2 = K_3 B$, und setzt man hierin für die Konzentrationen ihre Werte nach (11) ein, so wird

$$(y_0 - x_1 + x_2 + 2 x_3 - x_4)^2 = K_3 (b - x_2 - x_3).$$

Nun ist x_3 klein gegenüber $x_2 - \xi$, jedoch groß gegenüber $x_2 - x_1$ und x_4, so daß gesetzt werden kann:

$$(y_0 + 2 x_3)^2 = K_3 (b - \xi).$$

Hieraus folgt die physikalische Wurzel:

$$x_3 = \frac{1}{2} \left[\sqrt{K_3 (b - \xi)} - y_0 \right]$$

und nach der Zeit differenziert:

$$x_3' = \frac{- K_3 \xi'}{4 (y_0 + 2 x_3)}$$

oder nach Einsetzung des Wertes von x_3:

$$x_3' = \frac{- \xi' \sqrt{K_3}}{4 \sqrt{b - \xi}}$$

und nach Einführung von ξ' nach (41):

$$x_3' = \frac{- K_3 \Delta_6}{4 (l_1 C + k_2 B)}$$

Aus beiden letzten Gleichungen geht hervor, daß x_3' von y_0 wie von der Geschwindigkeit der Reaktion $Br_2 = 2\,Br$ selbst ganz *unabhängig*, wohl aber von Δ_6 und ξ' *abhängig* ist, wie es für ein „Fließgleichgewicht" sein muß. Da K_3 eine kleine Größe, ist ferner x_3' sehr viel kleiner als ξ' und von entgegengesetztem Vorzeichen, so daß für ein *positives* ξ' oder Δ_6 das x_3' *negativ* ist, was besagt, daß die Reaktion (3) während des *ganzen* Umsatzaktes im Sinne der *Rekombination* $2\,Br \rightarrow Br_2$ der Bromatome verläuft. Das geht aus der *Natur* des Fließgleichgewichtes hervor, denn da Br_2 im Zuge der Bruttoreaktion *verschwindet*, muß es aus den Bromatomen *nachgebildet* werden. Das Tempo der Nachbildung wird *nicht* von der Geschwindigkeit x_3' selbst bestimmt, sondern von jenem Vorgange, der das Fließgleichgewicht, wenn auch vergeblich, zu stören sucht, das ist die Reaktion $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr$. Von einer „Kettenlänge" kann hier wohl nicht die Rede sein.

Würde sich die Bromwasserstoffbildung im Sinne der Formel (40) vollziehen, so wäre die Kettenlänge unendlich. Das hat aber mit den üblichen Kettenvorstellungen nichts zu tun, sondern ist das Kennzeichen aller reinen Katalysen, denn jede endliche Menge des Katalysators vermag grundsätzlich eine unendliche des Substrates zum Gleichgewicht zu führen. Die unendlich lange Kette fällt implizite in den Begriff des idealen Zwischenreaktionskatalysators. Daß die „übliche" Aufteilung umkehrbarer Vorgänge, wie etwa die Aufspaltung von $Br_2 \rightleftarrows 2\,Br$ in die „Startreaktion" $Br_2 \rightarrow 2\,Br$ und die „Kettenabbruchreaktion" $2\,Br \rightarrow Br_2$, *nicht haltbar* ist, habe ich bereits früher dargetan. Damit *fallen* die Begriffe der Kettenvorstellung. Die sogenannten Kettenreaktionen gehören zu jener großen Gruppe von Simultanreaktionen, die *W. Ostwald*[11] als *„Folgewirkungen"* bezeichnet. Ein dringendes Bedürfnis nach einem *neuen* Namen liegt nicht vor, zumal *dann* nicht, wenn letzterer mit Anschauungen belastet ist, die einer Kritik nicht standhalten.

Eingangs dieses Paragraphen wurde erwähnt, daß nach den *experimentellen* Erfahrungen von allen fünf *vorgegebenen* Teilreaktionen die Reaktion $Br_2 = 2\,Br$ die *relativ rascheste* ist. Später wurde dann dargetan, daß die Einbahnreaktionen häufiger sind als die Mehrbahnreaktionen, und daß von ersteren die Bahn Δ_6 die *größten* Chancen hat. Auf Grund der *einen* Erfahrung und der *theoretischen* Erwägungen kann man förmlich vom Schreibtisch weg *voraussagen*, daß die Bromwasserstoffbildung nach dem Zeitgesetz (41) verlaufen wird. Historisch ist allerdings die empirische Aufdeckung dieses Zeitgesetzes den theoretischen Erwägungen zeitlich vorausgegangen. Letztere waren *erst dadurch möglich* geworden, daß nach dem empirischen Zeitgesetz auf die Annahme von Teilreaktionen mit Br als Instabilem geschlossen werden konnte.

Schreiben wir das Zeitgesetz (41) noch einmal in der *üblichen* Weise (Konzentrationen der Stabilen in Eckklammern) an:

$$\frac{d\,[H_2]}{dt} = -\frac{d\,[Br_2]}{dt} = \frac{\{k_1 k_2 [H_2]\,[Br_2] - l_1 l_2 [H\,Br]^2\}\sqrt{K_3\,[Br_2]}}{l_1\,[H\,Br] + k_2\,[Br_2]},$$

so ergibt sich für die *„Hinreaktion"* $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,H\,Br$ durch Vernachlässigung des zweiten Gliedes der RD:

$$\frac{-d\,[H_2]}{dt} = \frac{-d\,[Br_2]}{dt} = \frac{k_1\sqrt{K_3}\,[H_2]\sqrt{[Br_2]}}{1 + \frac{l_1}{k_2}\cdot\frac{[H\,Br]}{[Br_2]}}, \qquad (44)$$

mit den auf *zwei* reduzierten *Konstanten* $k_1\sqrt{K_3}$ und $l_1 : k_2$, die in den bereits klassisch gewordenen Untersuchungen aus dem Jahre 1907 von *M. Bodenstein* und *S. C. Lind*[12] gemessen wurden.

Diese für die damalige Zeit ungewöhnliche und vornächst unerklärliche Form eines Zeitgesetzes gab alsbald Veranlassung, sich mit dem chemischen

[11] *W. Ostwald*, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, 2, S. 277. Leipzig. 1902.

[12] *M. Bodenstein* und *S. C. Lind*, Z. physik. Chem. **57**, 168 (1907).

Reaktionsmechanismus", den „zusammengesetzten" und den „Kettenaktionen", eingehender zu befassen. Auch meine eigenen theoretischen ntersuchungen über „*Simultanreaktionen*" nahmen von diesem Zeitgesetz ren Ausgang[13] und dafür bin ich *Bodenstein* und seiner Schule dankbar, nbeschadet des Umstandes, daß meine Untersuchungen zu *anderen* Erebnissen führten und notwendigerweise zu einer *Kritik* der Rechnungsnd Betrachtungsweise obiger Schule herausforderten. Die Umbildung nd Deutung der *Bodenstein*schen *Rechnungsweise*[14] ist aber nur ein, und war kleiner Teil der *Ergebnisse* meiner auf breiter Basis fußenden Theorie, e viel allgemeiner, umfassender und weitausholender ist. Daß diese Erebnisse nicht immer einfach sind, liegt nicht am Rechner, sondern an der echenaufgabe.

Das Zeitgesetz (41) bzw. (44) einer Bruttoreaktion ist dadurch gekennichnet, daß sein GF *keine* Konstante und daß nur *eine* Reaktionsbahn it *zwei* zeitbestimmenden Teilreaktionen vorgelegen ist. Wie aber dargetan urde, werden die Zeitgesetze um so *verwickelter*, je größer die Zahl der eaktionsbahnen und die der zeitbestimmenden Teilreaktionen ist. Die *nfachsten* Zeitgesetze einer Bruttoreaktion resultieren dann, wenn eine nzige Reaktionsbahn und eine einzige zeitbestimmende Partialreaktion rliegt (H, 76 und 147).

Maßgebend für Art und Weg des zeitlichen Ablaufs eines „Systems" nd die Form der Zeitgesetze der Bruttoreaktionen sind aber immer ur die *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen des Systems. e nach den letzteren kann eine *vorgegebene* Teilreaktion bald belanglos in, ihre Geschwindigkeit also *Null* gesetzt werden, bald kann sie *zeitstimmend* sein und schließlich kann sie zu einem *Fließgleichgewicht* erden. *Ort und Art* der Teilreaktion sind von *untergeordneter* Bedeutung. ie kann in der homogenen Mischphase bzw. im Gasraum verlaufen, ntweder für sich allein, unter dem Einfluß von Stoßpartnern oder als atalysierte Reaktion, sie kann in der Nachbarphase statthaben, wenn ese ein „rascheres Medium" repräsentiert, sie kann am Kontakt oder n der Wand stattfinden. In den letzteren drei Fällen können *physikalische* orgänge, wie etwa die Diffusionsgeschwindigkeit, zeitbestimmend werden. in reaktionsfähiges System vermag durch Änderung der relativen eschwindigkeiten seiner Teilvorgänge gelenkt oder gesteuert zu werden. ie *Steuerung* kann sowohl auf die Veränderung der *Geschwindigkeit* nd des *Zeitgesetzes* der Bruttoreaktionen sich erstrecken, als auch in er Herbeiführung *neuer* Bruttoreaktionen bestehen.

Die Bromwasserstoffbildung verläuft auch als *Lichtreaktion*. An telle der Reaktion $Br_2 = 2\,Br$ und ihres *thermischen Gleichgewichtes* itt alsdann bei gleichem Chemismus die entsprechende Lichtreaktion

---

[13] *A. Skrabal*, Ann. Physik [4] **82**, 138 (1927); **84**, 624 (1927).

[14] Sie *versagt*, wenn „Spurenkatalyse" vorliegt, was ich bereits 1943 rgetan habe. Sie kennt ferner *keine* „Fließgleichgewichte" und *versagt tal* in all den vielen Fällen, wo solche vorliegen und ihre Nichtinrechnungtzung zu algebraischen Gleichungen höheren Grades führt.

als Teilvorgang und eventuell der stationäre Zustand des „*photochemischen Gleichgewichtes*". Wenn durch den Umstand, daß die Lichtreaktion meist bei *tieferen* Temperaturen gemessen wird als die thermische, an den *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen *nichts* geändert wird, so ist das Zeitgesetz der Lichtreaktion *dasselbe* wie das der Dunkelreaktion, was nach dem Ausfall der vorliegenden Messungen zutrifft. Die *Lichtreaktion* der Bromwasserstoffbildung verläuft bei der gleichen Temperatur, *nur rascher* als die *Dunkelreaktion*. Es liegt also eine *lichtkatalytische Reaktion* vor.

Bestimmend sind immer die *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen. Daß dieser Grundsatz *nicht selbstverständlich* ist, sei mit dem Hinweis dargetan, daß selbst ein so klarer Kopf wie *R. Wegscheider*[15] gegen ihn verstößt. In Ansehung der Bromwasserstoffbildung aus den Elementen bemerkt dieser Forscher, daß bei dem Dunkelvorgang die Annahme eines vorgelagerten Gleichgewichtes $Br_2 \rightleftarrows 2\,Br$ zulässig ist. „Aber bei der Lichtreaktion kann diese Annahme nicht gemacht werden, da sie mit dem *Einstein*schen Äquivalentgesetze nicht verträglich ist. Denn nach ihm ist die Geschwindigkeitskonstante eine endliche kleine Größe."[16]

Dem ist entgegenzuhalten, daß auch die RGK der Dunkelreaktion $Br_2 \rightleftarrows 2\,Br$ „endliche kleine Größen" sind. *Wegscheider* übersieht, daß es sich um die *Bildung* von atomarem Brom aus Br_2 *relativ* zu $2\,Br = Br_2$ und den übrigen *Dunkelteilreaktionen* handelt. Die thermische Bruttoreaktion wurde bei höheren Temperaturen gemessen als die Bruttolichtreaktion, so daß bei der *tieferen* Temperatur der letzteren auch die Rekombination der Bromatome und die auf den primären Lichtvorgang folgenden Teilreaktionen *langsamer* verlaufen als in den Dunkelmessungen. Im Lichtvorgang ist daher der Primärreaktion $Br_2 + h\,\nu \rightleftarrows 2\,Br$ Gelegenheit gegeben, sich in den stationären Zustand des „photochemischen Gleichgewichtes" zu setzen. Die *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen sind da und dort *dieselben*, und weil die laufende Konzentration y des atomaren Broms, von der die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion nach (35a) abhängig ist, während der Lichtreaktion *größer* ist als während des Dunkelvorganges, verläuft erstere bei derselben Temperatur *rascher*. Es liegt Lichtkatalyse vor. Wird nach Erzielung des Gleichgewichtes der Bruttoreaktion die Belichtung abgestellt, so verläuft im *umsatzlosen Nachakte* eine Dunkelreaktion im Sinne $2\,Br = Br_2$ bis zum *totalen* Gleichgewichte, welcher Nachakt im Dunkelvorgang *wegfällt*.

Die ausführliche mathematische Behandlung unseres aus fünf Teilreaktionen bestehenden Systems ist als *Schulbeispiel* gedacht. Ich kann mich daher, auf letzteres stützend, späterhin kürzer fassen und mit der Anführung der *Rechenergebnisse* begnügen. Unser, aus den *fünf Teilreaktionen* bestehendes System sei kurz als das „*Bromschema*" bezeichnet.

§ 3. Die Halogenwasserstoffbildung im allgemeinen.

Von den Zeitgesetzen ist das der *Jodwasserstoffbildung* am längsten bekannt. Die Reaktion verläuft *nicht* nach dem Bromschema, sondern

[15] *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **51**, 285 (1929).

[16] Die „endliche kleine Größe" ist bei *Wegscheider* im Gegensatz zu einer „unendlich großen" verstanden.

ır Zeitgesetz ist das der *Bruttoreaktion* $H_2 + J_2 = 2\,HJ$, wie die klassi-chen Untersuchungen von *M. Bodenstein*[17] schon vor langer Zeit dar-etan haben. Es ist daher nicht verwunderlich, daß versucht wurde, ie RGK dieser reversiblen Reaktion theoretisch zu deuten, sei es auf em Boden der Stoßtheorie[18] oder auf dem der Strahlungstheorie.[19] Vie spätere Messungen, namentlich auch an Gasreaktionen, gezeigt aben, ist ein derartiges „braves" (*M. Bodenstein*) Verhalten eine *Aus-ahme von der Regel.*

Die *Chlorwasserstoffbildung* als Dunkelvorgang ist dem *Zeitgesetze* ach so gut wie *unerforscht.* Das gilt auch für die *Lichtreaktion* trotz der Hundert Jahre Photochemie des Chlorknallgases". Letztere wird nach en ausgedehnten Messungen von *M. Bodenstein*[20] durch *Sauerstoff ver-ögert*, was auf die Kettenabbruchreaktion $O_2 + H = HO_2$ zurückgeführt ird. Man erfährt aber nichts über die notwendigen Weiterreaktionen es Instabilen HO_2, die zu einer *zweiten* Bruttoreaktion führen müssen, ie das an einem anderen Fall noch dargetan werden wird. Ohne Kenntnis er letzteren ist die exakte *rechnerische* Behandlung des Systems *unmöglich.* ach allem scheint es aber als ziemlich sichergestellt, daß das System er Teilreaktionen analog geartet ist wie das *Bromschema.*

Die dem Bromschema entsprechenden *Reaktionswärmen* der Teil-eaktionen sind die folgenden:

Tabelle 2.

	Cl	Br	J
U_1	— 10	— 212	— 324
U_2	+ 448	+ 282	+ 349
U_3	— 578	— 542	— 363
U_4	—1026	— 842	— 712
U_5	—1036	—1036	—1036
U_I	+ 438	+ 70	+ 25

Sie sind dem schönen Buche von *E. Wiberg*[21] entnommen und in cal angegeben. Die Indexe sind dieselben wie die im Bromsystem n § 2.

[17] *M. Bodenstein*, Z. physik. Chem. **13**, 56 (1894); **22**, 295 (1898); **29**, 95 (1898).

[18] Vgl. u. a. *H. J. Schumacher*, Chemische Gasreaktionen. Dresden und eipzig. 1938. — *E. A. Moelwyn-Hughes*, The Kinetics of Reactions in olution. Oxford. 1933.

[19] S. u. a. *W. C. McC. Lewis*, Science [New York] **25**, 450 (1919). — *aul Dushman*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 397 (1921).

[20] *M. Bodenstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **75**, 119 (1942).

[21] *A. F. Holleman* und *E. Wiberg*, Anorganische Chemie, 22./23. Aufl. erlin. 1943.

Entsprechend den Beziehungen (6), für die Teilreaktionen gilt auch für ihre Reaktionswärmen:

$$U_2 + U_4 = U_3, \quad U_1 + U_4 = U_5$$

und nach (14) für die *sechs* Reaktionsbahnen der Bruttoreaktionen:

$$U_I = U_1 + U_3 - U_4 = U_2 + U_5 - U_4 = 2\,U_1 + U_3 - U_5$$
$$= 2\,U_2 - U_3 + U_5 = U_3 - 2\,U_4 + U_5 = U_1 + U_2.$$

In Ansehung der *verschiedenen* Bildungsgesetze der drei Halogenwasserstoffe sagt *M. Trautz*:[22] „Eine Deutung dieser Ergebnisse kann nur befriedigen, wenn sie auf derselben Grundlage sich erhebt für alle drei Halogenwasserstoffe und die qualitativen Unterschiede, die soeben genannt wurden, zurückführt auf rein quantitative." Im Sinne der Theorie der Simultanreaktionen ist damit gesagt, daß für die drei Bruttoreaktionen ein *einziges* Schema gelten muß, das wir „*Generalschema*" nennen wollen, und daß die Unterschiede in dem Verhalten der Triadenhalogene auf die Unterschiede in den *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen bei den drei Halogenen zurückzuführen sind.

Die Bromreaktion verläuft auf der Bahn Δ_6, nach ihrem Bildungsgesetze kann die *Jodreaktion* weder auf dieser Bahn noch einer anderen des Bromschemas verlaufen. Man ist vielfach geneigt, das *Nichtbetreten* der Bahn Δ_6 beim Jod auf die viel *geringere Affinität* der Reaktion (1), wenn man annähernd die Wärmetönung $U_1 = -324$ zum Maß der Affinität macht, zurückzuführen, gering gegenüber $U_1 = -212$ beim Brom und noch viel mehr geringer gegenüber $U_1 = -10$ beim Chlor. Dieser Auffassung kann ich mich *nicht* anschließen. Nach dem PGP erfolgen im stationären Zustande die aufeinanderfolgenden Partialreaktionen *gleichzeitig*, also Schlag auf Schlag (H. 154) und daher ist für die Affinität die der *Bruttoreaktion* $U_I = U_1 + U_2$ verantwortlich, und die ist auf *allen* Reaktionsbahnen *dieselbe*. Der Affinität nach sollte also die Chlorreaktion am raschesten, die Jodreaktion am langsamsten verlaufen. Tatsächlich ist es *umgekehrt*. In fast allen Reaktionen sind die Jodverbindungen „*reaktionsfreudiger*" als die Chlorverbindungen und das Brom steht in der Mitte. Das gilt für die anorganischen Reaktionen, wie etwa die der Halogenbleichlaugen, wie auch für die organischen Umsetzungen der Alkylhalogenide. Die Verbindungen Cl_2, HCl, HClO, CH_3Cl sind viel *fester* als J_2, HJ, HJO, CH_3J, die sehr *locker* sind. Von der *Reaktionswilligkeit* der Jodide macht man in der präparativen organischen Chemie ausgedehnten Gebrauch.

Das Bromschema ist also im Falle des Jods *unzulänglich*, das *Generalschema* muß noch *weitere Teilreaktionen* enthalten.

[22] *M. Trautz*, Z. anorg. allg. Chem. **104**, 169 (1918).

Dagegen spielen die Teilreaktionen des Bromschemas zweifellos bei er Chlorwasserstoffbildung mit. Wenn letztere *nicht* nach dem „*einachen*" Zeitgesetz (41) der Bromreaktion verläuft, so kann dies an olgendem liegen. Die Chlorreaktion ist bei gleicher Temperatur viel angsamer als die Bromreaktion, um sie rascher und *gut meßbar* zu machen, muß die Temperatur *erhöht* werden. Die Geschwindigkeit langsamer Reaktion steigt jedoch nach der „*Parameterregel*" (H, 209) mit zunehmender Temperatur *rascher* an als die der *raschen*. Die Folge hiervon ist, daß die Zahl der Teilreaktionen kommensurabler Geschwindigkeit und mit ihr die der *Reaktionsbahnen* größer wird. Die Aufdeckung der Zeitgesetze von *Mehrbahnsystemen*, wie etwa die des Zeitgesetzes (24) in § 2, auf *empirischem* Wege ist so gut wie ausgeschlossen. Selbst an der Hand einer fundierten Theorie als Leitstern stellt ihre Aufdeckung auch an den Meister der Experimentierkunst unerhörte Anforderungen.

Da bei *tieferen* Temperaturen die RG der Teilreaktionen differenzierter, die *Einbahnreaktionen* also wahrscheinlicher sind, kann man auch versuchen, letztere bei diesen tieferen Temperaturen durch *chemische Induktion*[23] herbeizuführen. Wenn etwa in dem Temperaturbereich, wo die Bromreaktion nach (41) gut meßbar, die Chlorreaktion aber für sich allein noch unmeßbar langsam ist, könnte letztere durch erstere *induziert* werden. Nach der Teilreaktion $H_2 + Br = HBr + H$ würde sich in dem Instabilen H die *Reaktionslinie* nach $Br_2 + H = HBr + Br$ und $Cl_2 + H = HCl + Cl$, und in dem Instabilen Cl nach $HBr + Cl = HCl + Br$ und $Br_2 + Cl = BrCl + Br$ *gabeln*. Die Teilreaktionen (1) bis (5) würden zu den Bruttoreaktionen (I) bis (IV) führen:

$$H_2 + Br = HBr + H. \quad (1) \qquad H_2 + Br_2 = 2\,HBr. \quad (I)$$

$$Br_2 + H = HBr + Br. \quad (2) \qquad H_2 + Cl_2 = 2\,HCl. \quad (II)$$

$$Cl_2 + H = HCl + Cl. \quad (3) \qquad 2\,HBr + Cl_2 = 2\,HCl + Br_2. \quad (III)$$

$$HBr + Cl = HCl + Br. \quad (4) \qquad Br_2 + Cl_2 = 2\,BrCl. \quad (IV)$$

$$Br_2 + Cl = BrCl + Br. \quad (5)$$

In Parenthese sei bemerkt, daß es in den Untersuchungen von *M. Bodenstein* zur Photochemie des Chlorknallgases an der sicheren Erkenntnis der *Bruttoreaktionen* mangelt, weshalb sein Schema der rechnerischen Behandlung unzugänglich ist.

Die Bruttoreaktion (IV) ist bei nicht zu tiefen Temperaturen *umsatzlos*, und sie und ihre Teilreaktion (5) *fallen aus*. Zwischen den restlichen Bruttoreaktionen besteht jedoch die Beziehung (II) = (I) + (III), derzufolge von ihnen nur *zwei unabhängig* sind. Mit den Bruttoreaktionen im stationären Zustande läßt sich nämlich genau so operieren wie mit

[23] Vgl. *A. Skrabal*, Mh. Chem. **66**, 129 (1935).

unzerlegbaren Urreaktionen.[24] Wir wählen also willkürlich (I) und (II) mit den Umsatzvariablen ξ_1 und ξ_2 und den Geschwindigkeiten ξ_1' und ξ_2' als die *unabhängigen*. Alsdann ist (I) die induzierende, (II) die induzierte Reaktion, H_2 der Aktor, Br_2 der Induktor und Cl_2 der Akzeptor. Die induzierende Reaktion (I) verläuft *für sich allein* nach dem Zeitgesetze (41) in § 2. Bezeichnen wir die hinzutretenden Reaktanten Cl_2 mit D und HCl mit E, so folgt:

$$A = a - \xi_1 - \xi_2, \quad B = b - \xi_1, \quad C = c + 2\xi_1, \quad D = d - \xi_2, \quad E = e + 2\xi_2$$

und in einfacher Rechnung:

$$\Phi\, \xi_1' = [(l_3 E + k_4 C)\, \Delta_1 - \Delta_3] \sqrt{K_3 B},$$

$$\Phi\, \xi_2' = [C\, \Delta_2 + \Delta_3] \sqrt{K_3 B},$$

$$\Phi = (l_1 C + k_2 B)(l_3 E + k_4 C) + k_3 k_4 C D,$$

$$\Delta_1 = k_1 k_2 A B - l_1 l_2 C^2,$$

$$\Delta_2 = k_1 k_3 k_4 A D - l_1 l_3 l_4 E^2,$$

$$\Delta_3 = l_2 k_3 k_4 C^2 D - k_2 l_3 l_4 B E^2.$$

Der „*Induktionsfaktor*", das Verhältnis des gebildeten HCl zum gebildeten HBr, ist von dem *Verhältnis* $V = k_3 k_4 [Cl_2] : k_2 [Br_2]$ abhängig. Er nähert sich für ein kleines V der Null, für ein sehr großes dem Unendlich. Im letzteren Falle hat das Brom Br_2 die Rolle eines Katalysators übernommen. Es besteht *kein* „maximaler" Induktionsfaktor, sondern ein steter Übergang von Nichtinduktion über Induktion zur Katalyse.

Unsere *zwei* unabhängigen Bruttoreaktionen können als *Einakter* und *Zweiakter* verlaufen. Im *Einakter* sind ξ_2' und ξ_1' kommensurabel, das V von der Größenordnung um 1 herum, und es hat Induktion statt.

Dem Einakter stehen *zwei* Zweiakter gegenüber.

Wenn $\xi_2' \gg \xi_1'$ und $V \gg 1$, so verläuft im *ersten* Akte *allein* die durch Brom *katalysierte* Reaktion (II) nach:

$$\xi_2' = \frac{(C\, \Delta_2 + \Delta_3) \sqrt{K_3 B}}{(l_1 C + k_2 B)(l_3 E + k_4 C)}$$

und im *zweiten* Akte *sehr viel langsamer* die Reaktion (I) nach:

$$\xi_1' = \frac{\Delta_1 \sqrt{K_3 B}}{l_1 C}$$

Ist $\xi_1' \gg \xi_2'$ und $V \ll 1$, so geht im *ersten* Akte die Reaktion (I) nach

$$\xi_1' = \frac{\Delta_1 \sqrt{K_3 B}}{l_1 C + k_2 B}$$

[24] *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **48**, 314 (1942).

vor sich. Die Gegenwart von Cl_2 ändert also *nichts* an dem Zeitgesetz der Reaktion (I), es findet *keine* Induktion statt. Im *zweiten*, sehr viel *langsameren* Vorgang verläuft die Reaktion (II) mit dem Rest des Substrates nach:

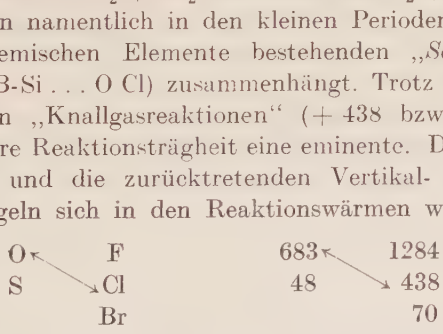
$$\xi_2' = \frac{(C\,\Delta_2 + \Delta_3)\,\sqrt{K_3\,B}}{(l_1\,C + k_2\,B)\,(l_3\,E + k_4\,C)}.$$

Abermals sind die Zeitgesetze der Zweiakter Entartungen des Zeitgesetzes des Einakters.

Da in den Zweiaktern unter den gegebenen Verhältnissen nur der *erste* Akt und von den beiden Bruttoreaktionen *für sich* nur (I) meßbar ist, wird das Zeitgesetz (41) der letzteren durch die Gegenwart von Cl_2 nur dann beeinflußt, wenn ξ_2' *größer* als ξ_1' oder mit letzterem *vergleichbar* ist. Die induzierende Reaktion ist im allgemeinen rascher als die induzierte, sie darf aber *nicht allzu rasch* sein, wenn sie *induzierende Wirkung* ausüben soll (H, 184[25]). An der *Abänderung* des Zeitgesetzes (41) erkennt man, ob Induktion und damit die Teilreaktionen (3) und (4) statthaben. Das gleiche folgt auch aus der chemischen Analyse.

Der *aktweise* Ablauf läßt sich natürlich auch an der Hand der *Teilreaktionen* dartun. Da *zwei* Bruttoreaktionen vorliegen, ist *zwei* auch die Zahl der *Umsatzakte*, die neben den umsatzlosen vor sich gehen.

Die *Chlorreaktion* hebt sich von den beiden anderen noch in anderer Hinsicht ab. Zufolge ihrer *geringen* Geschwindigkeit und ihrer *großen* Affinität zeigt sie das Phänomen der *Explosion*, die durch *Zündung* (Belichtung) eingeleitet werden kann. Nach dieser Eigenschaft erinnert sie viel mehr an die Reaktion $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 1366$ als an die homologen Reaktionen $H_2 + Br_2 = 2\,HBr$ und $H_2 + J_2 = 2\,HJ$, was zweifellos mit den namentlich in den kleinen Perioden des natürlichen Systems der chemischen Elemente bestehenden „*Schrägbeziehungen*" (Li-Mg, Be-Al, B-Si . . . O Cl) zusammenhängt. Trotz der stark affinen Natur der beiden „Knallgasreaktionen" (+ 438 bzw. + 683 kcal auf n Mol H_2) ist ihre Reaktionsträgheit eine eminente. Die hervortretende Schrägbeziehung und die zurücktretenden Vertikal- und Horizontalbeziehungen spiegeln sich in den Reaktionswärmen wider:



Die viel untersuchte und diskutierte, ihren Zeitgesetzen nach jedoch noch unaufgeklärte Sauerstoffknallgasreaktion wird in der Literatur gleichfalls als *Kettenreaktion* hingestellt. *H. J. Schumacher*[26] führt drei

[25] In der 5. Zeile von oben soll es statt „oder" richtig „und" heißen.
[26] *H. J. Schumacher*, Gasreaktionen, S. 462. Dresden und Leipzig. 1938.

Schemata an, das von *F. Haber* und *K. F. Bonhoeffer*,[27] das von *C. N. Hinshelwood* und das von *B. Lewis*. Ersteres besteht aus sechs Teilreaktionen mit den Instabilen H, OH und O, von welchen Partialreaktionen jedoch nur $6 - 2 = 4$ unabhängig sind. Die letzteren bilden 15 Vierergruppen, von denen elf erlaubt sind, und sechs verschiedene Einbahnreaktionen, unter ihnen *ein* Appendixsystem. Das Schema erinnert also an unser Brom- bzw. Chlorschema und ist rechnerisch gleich zu behandeln.

Bei den Knallgasreaktionen ist der *adiabatische Ablauf* von besonderem Interesse. Vom Standpunkt der „Simultankinetik" läßt sich über letzteren folgendes sagen. Das Zeitgesetz eines Simultansystems wird von den *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen bestimmt. Insolange an letzteren durch die Temperatur- und Druckveränderung *nichts* geändert wird, liegt „Wärmeexplosion" vor. Diese wird im allgemeinen nur durch kurze Zeit anhalten. Da die langsamen Teilreaktionen mit den Parametern der RG stärker veränderlich sind als die raschen, sind im Zuge der Explosion „Zeitgesetzwechsel" und „Vermehrung" der Reaktionsbahnen so gut wie sicher. Letztere entsprechen einer Erscheinung, die man nach den gangbaren Kettenvorstellungen als „Kettenexplosion" bezeichnen würde. Schließlich kann das reagierende System in Temperaturgebiete und in Geschwindigkeitsbereiche gelangen, wo es zu *keiner* Ausbildung von stationären Zuständen mehr kommen kann und wo die bis dahin Instabilen zu *Stabilen* werden. Alsdann gibt es keine Bruttoreaktion mehr und die Reaktionen:

$$H_2 = 2\,H, \qquad H_2 = 2\,H,$$
$$O_2 = 2\,O, \qquad Cl_2 = 2\,Cl,$$
$$H_2O = H + OH, \qquad HCl = H + Cl$$
$$OH = H + O,$$

werden zu *Umsatzreaktionen*, die vornächst im Experimente *für sich* im isothermen Verlauf zu studieren wären. Von der experimentellen und theoretischen Durchdringung der hier aufscheinenden vielen und schwierigen Probleme sind wir aber heute natürlich noch weit entfernt.

Ein *„Zeitgesetzwechsel"* tritt auch bei unserem *Bromschema*, das unter normalen Verhältnissen das Zeitgesetz (41) ergibt, notwendig in Erscheinung, sowie durch entsprechende Maßnahmen an den *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen etwas geändert wird. Das ist im gewaltigen Ausmaße der Fall in den bekannten Untersuchungen von *E. Warburg* (1916) über die *Photolyse des Bromwasserstoffes* durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht von 2070 bis 2573 Å. Die Teilreaktionen dieser Photolyse sind:

[27] *F. Haber* und *K. F. Bonhoeffer*, Z. physik. Chem., Abt. A **137**, 263 (1928).

$$HBr + h\nu = H + Br,$$
$$HBr + H = H_2 + Br,$$
$$2\,Br = Br_2,$$

lie in Summe die *energiespeichernde Lichtreaktion*

$$2\,HBr + h\nu = H_2 + Br_2$$

rgeben. Die Teilreaktion $HBr + Br = Br_2 + H$ läßt *Warburg* aus *nergetischen* Gründen weg, ich will sie aus *kinetischen* Gründen ausschalten, da das Br *viel rascher* nach $2\,Br = Br_2$ abgefangen wird. Aus dem gleichen Grunde kann man auch von $2\,H = H_2$ absehen. Von den ünf Teilreaktionen des Schemas verbleiben also nur drei als Auslese uf Grund der relativen *Geschwindigkeiten.*

Die Berechnung des Schemas führen wir — vornächst als Dunkelreaktion — nach den *Schlüsselgleichungen* (22) in § 2 durch. Sie gelten *llgemein*, also unabhängig von dem *Vorzeichen* von ξ' und den Teilgeschwindigkeiten. Das gibt für $x_2' = x_5' = 0$:

$$\xi' = x_1' = x_3' = x_1' - x_3' - x_4'$$

nd, weil x_3' Fließgleichgewicht ist, durch Eliminierung des letzteren $_1' + x_4' = 0$, und *direkt* nach der ersten Gleichung in (32):

$$\xi' = x_1' = -x_4',$$

oraus in einfacher Rechnung folgt:

$$\xi' = \frac{\Delta_1}{l_3\,(l_1\,C + l_4\sqrt{K_3\,B})} = \frac{k_1\,k_3\,l_4\,(a-\xi)\,(b-\xi) - l_1\,l_3\,k_4\,(c+2\,\xi)^2}{l_3\,[l_1\,(c+2\,\xi) + l_4\sqrt{K_3\,(b-\xi)}]}.$$

Da ξ und ξ' negativ sind, setzen wir $-\xi = \zeta_1$ und erhalten für die *rreversible* Bruttoreaktion der *Photolyse*:

$$\frac{\zeta'}{} = \frac{l_1\,l_3\,k_4\,(c-2\,\zeta)^2}{l_3\,[l_1\,(c-2\,\zeta) + l_4\sqrt{K_3\,(b+\zeta)}]}.$$

der für ein *kleines* l_4 das *einfache* Zeitgesetz $\zeta' = k_4\,(c - 2\,\zeta_1)$. Setzt an für die absorbierte Lichtenergie $J_A = (c - 2\,\zeta)$, so ergibt das $' = k_4\,J_A$ mit der Quantenausbeute 2.

Wird nach Ablauf der *Photolyse* das Reaktionsprodukt in die „Dunkelammer" gebracht, so verläuft nunmehr die *Synthese* des Bromwasserstoffes nach dem Zeitgesetze (41) bzw. (44).

Die gleiche Quantenausbeute hat *E. Warburg* (1918) bei der Photolyse es *Jodwasserstoffgases* und *M. Bodenstein* (1926) bei der des flüssigen odwasserstoffes feststellen können. Der Chemismus ist analog wie er der Bromreaktion. Das *Bromschema* hat daher nicht nur für die hlorreaktion, sondern zweifellos auch für die *Jodreaktion seine Gültigkeit.*

Dieses Schema vermag aber *nicht* das Zeitgesetz der Reaktion $_2 + J_2 = 2\,HJ$ von *M. Bodenstein* (1894 bis 1898) zu erklären. Ein

maßgebender Umsatz nach der *Direktreaktion* ist nach allgemeinen kinetischen Erfahrungen alles andere denn wahrscheinlich. *A. Mittasch*[28] sagt: „Die meisten Reaktionen sind tatsächlich Reaktionsfolgen." Wir müssen vielmehr das bewährte Bromschema noch durch weitere Teilreaktionen *ergänzen*, die bei den Halogenwasserstoffbildungen im allgemeinen ebenfalls in Erscheinung treten können.

Vielleicht hilft hier folgende Überlegung. An der *Spitze* des Bromschemas steht die Teilreaktion $Br_2 = 2\ Br$, die relativ derart rasch ist, daß sie als Fließgleichgewicht aufscheint, was nach den experimentellen Erfahrungen ceteris paribus auch für die anderen Halogene zutrifft. Einem Fließgleichgewicht kann man es ebensowenig wie einem stehenden Gleichgewicht ansehen, auf welcher Reaktionsbahn es zustande gekommen ist, denn das Gleichgewicht entspricht einem *Zustande* und keinem Vorgange. Wir machen nun die Annahme, daß auch die Reaktion $Br_2 = 2\ Br$ eine Bruttoreaktion ist, ohne aber in der Lage zu sein, den Instabilen dieser Bruttoreaktion bestimmte *„chemische Formeln"* zulegen zu können.

Vor langer Zeit hat *R. Wegscheider*[29] hinsichtlich der instabilen Zwischenprodukte und Zwischenformen den Ausspruch getan: „Isolierbar oder in Lösung nachweisbar scheinen Zwischenformen nur zu sein, wenn sie bestimmten Konstitutions- oder Konfigurationsformeln entsprechen." Wir können daher derartige Instabile als *„Astrukturelle"* bezeichnen zum Unterschied von den Strukturellen, die *bestimmten* chemischen Formeln entsprechen. In der Tat kennt man zahlreiche Tatsachen, namentlich in der organischen Chemie, deren Deutung ohne die Annahme von Astrukturellen, die den entsprechenden Strukturellen „isomer" sind, unmöglich erscheint, mögen diese Astrukturellen nun aktivierte oder energiereiche Molekeln, angeregte Molekeln, Vorstufen, unfertige Molekeln, Intermediärzustände, Übergangszustände, Vorstoffe, Reaktionsknäuel, kritische Komplexe, Fahrzustände, angeregte Zustände, Stoßkomplexe oder sonstwie genannt werden (H. 155). Schon diese vielen Namen sprechen für die Häufigkeit ihres Auftretens. Auf die *Natur* der Astrukturellen kommt es bei der Deutung der Vorgänge gar nicht an, sondern bloß auf die Tatsache, daß sie wie die isolierbaren Instabilen in die *Berechnung* der Simultanreaktionen nach dem Massenwirkungsgesetze eingehen. Auch in der Heterogenkinetik und in der Kinetik fester Stoffe kommt man ohne Astrukturelle nicht aus.[30]

---

[28] *A. Mittasch*, Über Katalyse und Katalysatoren in Chemie und Biologie, S. 29. Berlin 1936.

[29] *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **21**, 382 (1900).

[30] Vgl. *G. F. Hüttig* in *G. M. Schwab*, Handbuch der Katalyse, Bd. VI (Wien 1943), S. 374 ff.

Kennzeichnen wir die Astrukturellen durch ein *Sternchen* über den ormeln ihrer strukturellen Isomeren, so sind für die Bruttoreaktion $r_2 = 2\,Br$ folgende Chemismen denkbar:

$$Br_2 = Br_2^*, \qquad Br_2 = Br_2^*,$$
$$Br_2^* = 2\,Br^*, \qquad Br_2^* = Br + Br^*,$$
$$Br^* = Br, \qquad Br^* = Br,$$

on welchen sich das linksstehende System als ein quadratisches, das echtsstehende als ein lineares erweist. Letzteres ist also wahrscheinlicher.

Im *Gleichgewicht* und Fließgleichgewichte sind Br* und Br und benso Br_2^* und Br_2 *energetisch* gleichwertig oder äquivalent, *kinetisch* ber sind Br* und Br_2^* *reaktionsbereiter* als ihre strukturellen Isomeren nd daher letzteren überlegen.

Im Gleichgewichte sind die Astrukturellen ihren Strukturellen einfach roportional, also:

$$[Br_2^*] = \text{prop}\ [Br_2],$$
$$[Br^*] = \text{prop}\ [Br] = \text{prop}\ \sqrt{[Br_2]},$$

och reagieren erstere *rascher* als letztere.

An den zeitbestimmenden Teilreaktionen der Bruttoreaktion nach eitgesetz (41) wird also *nichts* geändert, wenn wir für Br das *aktivere* r* setzen. Dagegen vermag das reaktionsbereite Br_2^* die *neue Reaktions-ahn*, in die das isomere Br_2 *nicht* leitet, zu eröffnen:

$$Br_2 = Br_2^*, \tag{1}$$
$$H_2 + Br_2^* = H_2Br_2^*, \tag{2}$$
$$H_2Br_2^* = HBr + HBr^*, \tag{3}$$
$$HBr^* = HBr, \tag{4}$$

e zur Bruttoreaktion $H_2 + Br_2 = 2\,HBr$ nach:

$$(I) = (1) + (2) + (3) + (4)$$

hrt. Das gibt nach dem PGP für ihre Geschwindigkeit:

$$\xi' = x_1' = x_2' = x_3' = x_4' \tag{5}$$

er ausgerechnet:

$$\xi' = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 A B - l_1 l_2 l_3 l_4 C^2}{l_1 k_4 (l_2 + k_3) + k_2 k_3 k_4 A + l_1 l_2 l_3 C}. \tag{6}$$

Die Chancen dieses Reaktionsweges sind wegen der *vier* Teilreaktionen *ring*. Das ändert sich sofort mit der Ausbildung von Fließgleichgewichten. nach der *Natur des Halogens* werden sich *andere* Fließgleichgewichte sbilden.

Von den drei Halogenen der Triade ist das *Chlor* das reaktionsunwilligste, die Verbindungen $B = Cl_2$ und $C = HCl$ sind *feste* Verbindungen, die nur ungern dissoziieren. Um so leichter haben es die Teilreaktionen (2) und (3), ins Fließgleichgewicht zu gelangen. Alsdann ist $\xi' = x_1' = x_4'$, und (6) degeneriert zu:

$$\xi' = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 A B - l_1 l_2 l_3 l_4 C^2}{k_2 k_3 k_4 A + l_1 l_2 l_3 C}. \tag{7}$$

In den Gebieten, wo $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$ irreversibel ist, kann dann aus (7) die überaus einfache Zeitgleichung werden:

$$\xi' = k_1 B = k_1 [Cl_2]. \tag{8}$$

Sie wurde, wenigstens fragmentarisch, vor längerer Zeit von *H. Sirk*[31] für die der Messung schwer zugängliche *Dunkelreaktion* wahrscheinlich gemacht. Nach den *Atomreaktionen* des Bromschemas würde sie gleichfalls resultieren, wenn die Teilreaktion $Cl_2 = 2\,Cl$ zeitbestimmend wäre, was bei relativ tiefen Temperaturen möglich sein kann. Beim *Lichtvorgang* walten die Atomreaktionen zweifellos vor, denen mutmaßlich auch beim *Dunkelvorgang* eine Rolle zufällt.

Das andere Extrem ist das *Jod*, seine Verbindungen $B = J_2$ und $C = HJ$ sind sehr *locker*. Wegen ihrer großen Reaktionsbereitschaft gelangen (1) und (4) sehr leicht ins Fließgleichgewicht, es wird $\xi' = x_2' = x_3'$, und das Zeitgesetz (6) entartet zu:

$$\xi' = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 A B - l_1 l_2 l_3 l_4 C^2}{l_1 k_4 (l_2 + k_3)}. \tag{9}$$

Der GF dieses Zeitgesetzes ist also *konstant*, die reversible Jodwasserstoffbildung wäre alsdann eine *Pseudodirektreaktion*, im Einklang mit den Messungen von *M. Bodenstein*, die damit eine *neue* Deutung erfahren. Die Zeitgesetze, das experimentelle Ergebnis der Messung der RG, sind *alle mehrdeutig* (H, 44), *verschiedene* Schemata können zu dem *nämlichen* Zeitgesetz führen.

Infolge der *Mittelstellung des Broms* ist zu erwarten, daß von den vier Teilreaktionen des Zeitgesetzes (6) mindestens *drei* zeitbestimmend sind, nach dem Zeitgesetz (41) des Bromschemas sind es *nur zwei*, und daher geht die *Bromreaktion allein* nach dem Atomreaktionsschema vor sich, die *Jodreaktion* nach den Messungen von *E. Warburg* nur *fallweise*. Je *geringer* die Zahl der zeitbestimmenden Teilreaktionen einer Reaktionsbahn, um so besser sind ihre Chancen.

Im allgemeinen erfolgt die Halogenwasserstoffbildung als Ein-, Zwei- oder Mehrbahnreaktion.

Die *Sonderstellung des Broms* und — trotz der gewaltigen affinen und kinetischen Unterschiede — die *Ähnlichkeit von Chlor und Jod*

[31] *H. Sirk*, Z. physik. Chem. **61**, 545 (1908).

igt sich auch in anderen Erscheinungen, so hinsichtlich der Stabilität r *Perhalogenate* und in der Kinetik der Halogenatbildung in den *Bleich-ugen.*[32]

Es sei zum Schlusse nochmals betont, daß unser „*Generalschema*" r Halogenwasserstoffbildung, das das Ziel jeder kinetischen Forschung lden muß, ganz und gar hypothetischer Natur ist. Es ist jedoch als *rbeitshypothese* gedacht, ohne eine solche ist ein weiteres Vordringen cht gut möglich, denn die noch *ausstehenden* Zeitgesetze sind zu ver-ickelt, um auf *empirischem* Wege aufgefunden werden zu können. ürde es anders sein, wären sie in den 100 Jahren kinetischer Forschung ngst schon entdeckt worden.

Die Methodik des Denkens und Rechnens bei Beurteilung einer *ielzahl* von Vorgängen ist die *Theorie der Simultanreaktionen.* Sie ist *athematische Chemie* mit eigenen Begriffen und einer eigenen Terminologie, ch ist die Lösung der Mehrzahl der Rechenaufgaben mit den einfachen itteln der Elementarmathematik leicht und rasch durchführbar, wenn an sich einmal mit ihren Grundprinzipien, die dermalen noch fremd-tig anmuten, vertraut gemacht hat.

[32] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **72**, 223 (1939); **73**, 269 (1941); Z. Elektro-em. **48**, 314 (1942).

Über die Kondensation von Benzoin und Hydrochinon.

2. Mitteilung: Über einige Abbauprodukte des lin.- und ang.-Parabenzo-tetraphenyl-difurfurans.

Von

O. Dischendorfer und **W. Limontschew.**

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 7. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)

Die Kondensation von zwei Molekülen Benzoin und einem Molekül Hydrochinon wird derzeit von uns nicht mehr mit 73%iger Schwefelsäure,[1, 2] sondern durch Erhitzen mit wenig Borsäureanhydrid auf ungefähr 240° durchgeführt. Der Vorteil dieses katalytischen Verfahrens besteht darin, daß die sonst durch die heiße Schwefelsäure stets eintretende teilweise Oxydation des Hydrochinons zu Benzochinon und des Benzoins zu Benzil vermieden wird. Damit wird die Reinigung des entstehenden Gemisches von lin.- und ang.-Parabenzo tetraphenyl-difurfuran bedeutend erleichtert.

Ein Problem ist die Trennung und Reindarstellung der beiden Körper. Das schwerer lösliche linear anellierte Parabenzo tetraphenyl-difurfuran läßt sich leicht rein darstellen.[2] Viel schwieriger und verlustreicher ist die Isolierung und Reinigung des leichter löslichen angulär anellierten Isomeren aus den benzolischen Mutterlaugen des ersteren, die erstmalig *O. Dischendorfer*[1] gelang.

Wie *R. Pummerer*[3] gezeigt hat, kann man in den Fällen, wo die entstandenen Reaktionsprodukte im weiteren Verlaufe der Arbeit oxydiert werden sollen, mit Vorteil gleich das Gemisch derselben oxydieren, dann das Gemisch der gebildeten 2,3- und 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoate verseifen und die erhaltenen freien 2,3- und 2,5-Dibenzoyl-hydrochinone wiederum in Mischung mit Schwefelsäure behandeln

[1] 1. Mitteilung: *O. Dischendorfer*, Mh. Chem. **66**, 201 (1935).
[2] *F. R. Japp* und *Meldrum*, J. chem. Soc. London **75**, 1035 (1899).
[3] *R. Pummerer* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1976 (1942).

as 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon verwandelt sich dabei unter Abspaltung
n einem Molekül Wasser in das 2,5-Diphenyl-3,4-chinofuran. Dieses
in wäßriger Lauge unlöslich und kann so leicht von dem unverändert
eibenden 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon getrennt werden.

Dieses Verfahren befriedigt als Trennungsmethode insofern nicht,
s das 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon nicht als solches erhalten wird. Zudem
ingt die Schwefelsäure bei unvorsichtiger Handhabung leicht Bildung
n Schmieren mit sich. Wir versuchten daher das durch die Oxydation
r Kondensationsprodukte erhaltene Estergemisch mit einer anderen
arken und genügend lösenden Säure zu verseifen, wobei unsere Wahl
f 100%ige Ameisensäure fiel. Dabei zeigte sich überraschenderweise,
ß sich das 2-5,Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat durch konzentrierte
meisensäure leicht verseifen läßt, während das 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-
benzoat selbst bei 16stündigem Kochen damit nur spurenweise angegriffen
rd. Das entstehende 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon läßt sich auf Grund
iner Löslichkeit in verdünnter kalter wäßriger Lauge vom unlöslichen
3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoate trennen. *Dadurch ist nun auch*
s 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon leicht zugänglich geworden.

Schmilzt man das lineare Parabenzo tetraphenyl-difurfuran („lin.
ondensationsprodukt") mit Kaliumhydroxyd, so erhält man neben
enzoesäure das bisher unbekannte 2,5-Dibenzyl-benzochinon-(1,4) (I).
handelt man das letztere mit Schwefeldioxyd, so wird es zum farblosen
5-Dibenzyl-hydrochinon (II) reduziert (Diacetat Schmp. 151°).

Oxydiert man das *„lineare" Kondensationsprodukt* in Eisessigsuspension
t der für zwei Sauerstoffatome berechneten Menge Chromsäureanhydrid,
erhält man das 5-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (IV).
i seiner Verseifung gibt letzteres das hellgelbe 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-
phenyl-cumaron (V). Der Acetylester von V, das 5-Acetoxy-6-benzoyl-
3-diphenyl-cumaron (VI), läßt sich auch in einer Operation aus IV
rch Umesterung mittels Essigsäureanhydrids bei 240° gewinnen.
spaltet beim Erhitzen auf 260 bis 275° ein Molekül Wasser ab und
fert unter Ringschluß das hellgelbe 4,4′,5′-Triphenyl-(furano-2′,3′ : 6,7-
marin) (VII), dessen Lösungen mehr oder minder stark fluoreszieren.
eser Körper VII läßt sich auch in einem Zuge aus IV oder V mittels
sigsäureanhydrids und wasserfreien Natriumacetates bei 220° erhalten.
Oxydiert man den Körper VI mit Chromsäureanhydrid (zwei Sauer-
ffatome), so erhält man unter Sprengung des Furanringes das 2-Acetoxy-
benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VIII), das beim Erhitzen auf 260
270° oder beim Sieden mit Fullererde in Xylol ein Molekül Wasser
spaltet und in das 6-Benzoyloxy-7-benzoyl-4-phenyl-cumarin (IX)
ergeht. Erhitzt man IX eine Stunde lang auf 310 bis 320°, so erhält
n eine Substanz mit dem Schmp. 358°, über deren Konstitution noch
ne Aussage gemacht werden kann.

Das 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat gibt beim Erhitzen au 220 bis 260° zwei Moleküle Wasser ab und geht unter doppeltem Ring schluß in das Dilakton der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,5) (X) über Dieses Dilakton X ließ sich auch auf drei andere Weisen gewinnen. E entsteht nämlich zweitens aus dem 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon, dritten aus dem 2-Acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VIII) und vierten aus dem 2,5-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol beim Erhitzen mi Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf 220 bis 240° Bei den beiden letztgenannten Umsetzungen geht der Laktonringbildung eine Umesterung zu den entsprechenden Acetaten voraus.

Das *ang.-Parabenzo-tetraphenyl-difurfuran* konnte mit Chromsäure anhydrid zu einem 5-Benzoyloxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XI abgebaut werden. Die Verseifung desselben führte zum 5-Oxy-4-benzoyl 2,3-diphenyl-cumaron (XII). Das Acetylderivat (XIII) des letzteren gibt beim Erhitzen auf 260 bis 285° aus seiner Schmelze Wasserdamp ab und verwandelt sich in das gelbliche 4,4′,5′-Triphenyl-(furano-3′,2′:5,6 cumarin) (XIV).

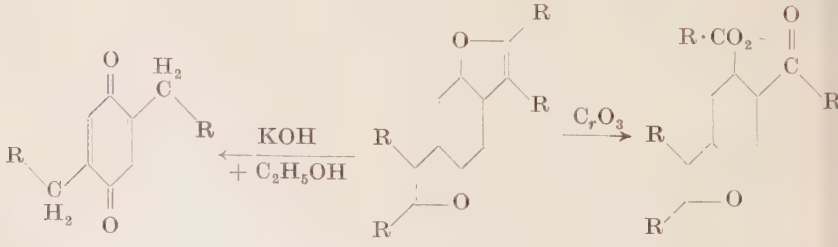
Oxydiert man XIII mit der für zwei Sauerstoffatome pro Molekü erforderlichen Menge an Chromsäureanhydrid, so erhält man unte Aufsprengung des Furanringes den gemischten Essigsäure-Benzoesäure Ester des 2,3-Dibenzoyl-hydrochinons (XV).

Das 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat (XVI) gibt beim Erhitzen auf 280 bis 310° zwei Moleküle Wasser ab und bildet das Dilakton de Hydrochinon-dizimtsäure-(2,3) (XVII).

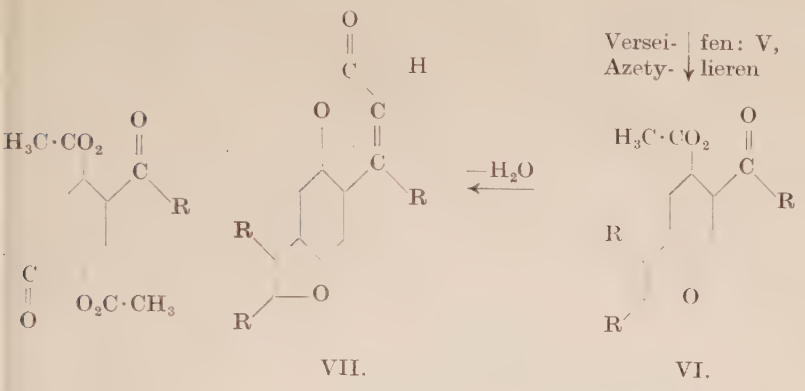
Formelübersicht.

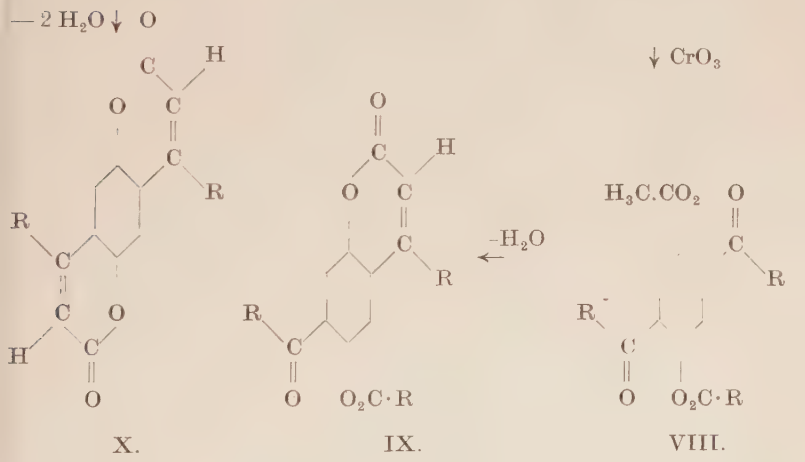
(R = C_6H_5.)

A. Lin.-Reihe:

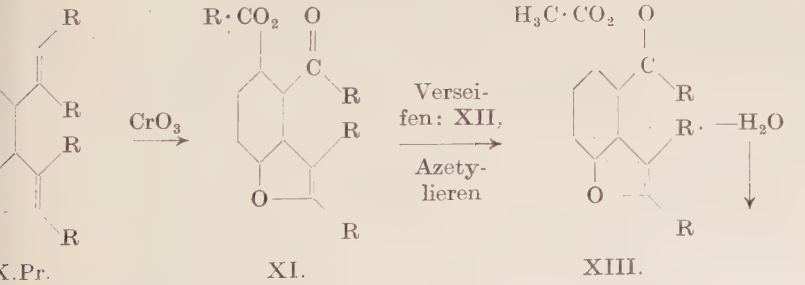


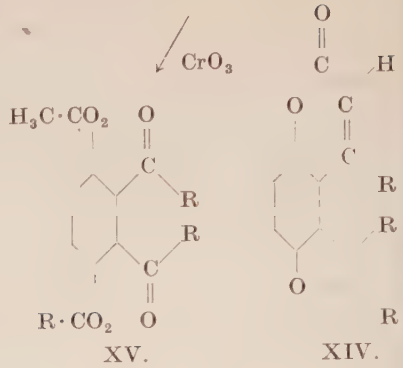
I. K.Pr. VI.


Versei- fen: V,
Azety- lieren
—H2O
VII.
VI.

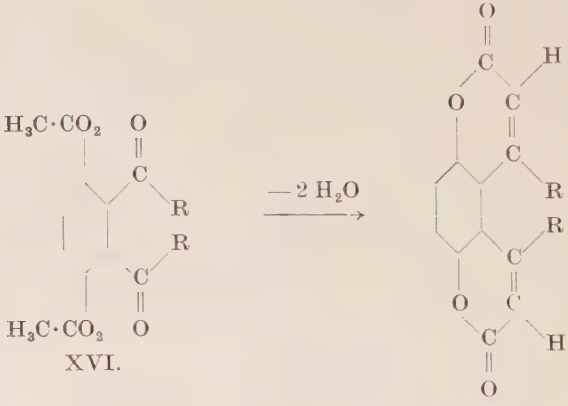

— 2 H2O
CrO3
—H2O
X.
IX.
VIII.

Ang.-Reihe:


CrO3
Versei- fen: XII,
Azety- lieren
—H2O
XI.
XIII.



XV. XIV.



XVI. XVII.

Experimenteller Teil.

Lin.- und ang.-Parabenzo-tetraphenyl-difurfuran $C_{34}H_{22}O_2$. 7 g Hydro chinon, 28 g Benzoin und 2,5 g käufliches Borsäureanhydrid wurden gu gepulvert und in einem offenen Erlenmeyer-Kolben unter Rühren in Laufe von 25 Min. auf 240° erhitzt und $^1/_2$ Stunde bei dieser Temperatu gehalten. Es entstand so unter Entweichen von viel Wasserdampf ein in der Wärme zähe, in der Kälte feste Masse, die zur Entfernung de Borsäure mehrfach mit Wasser ausgekocht wurde. Der braune Reaktions kuchen wurde darauf mit je 300 ccm Alkohol zweimal bei Zimme temperatur und dreimal bei Siedehitze digeriert. Die entstande Suspension wurde jedesmal abgesaugt. Die Ausbeute an so erhaltene fast farblosem Gemische der beiden Kondensationsprodukte betrug 13 (43% d. Th.). Von diesem Gemische entfallen ungefähr 68% auf d lineare Kondensationsprodukt, der Rest auf das anguläre. Das linea Produkt kristallisiert aus benzolischen Lösungen rascher aus als d anguläre und läßt sich daher häufig schon durch einmaliges Umkristal

ren des Gemisches und Absaugen von der noch lauwarmen Mutter-
ge in vorzüglichem Reinheitsgrade gewinnen. Viel schwieriger und
rlustreicher ist die Reindarstellung des angulär anellierten Isomeren[1]
s den Mutterlaugen des ersteren.

Trennung der Oxydationsprodukte des lin.- und ang.-Parabenzo-tetraphenyl-difurfurans.

Wir haben nun eine neue Methode gefunden, welche zwar nicht die
ennung der beiden Kondensationsprodukte, wohl aber die der Oxy-
tionsprodukte derselben, des 2,3- und 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-
benzoates, gestattet.

Das beim Auskochen mit Alkohol erhaltene Rohgemisch der beiden
ndensationsprodukte wird aus der 20fachen Gewichtsmenge Benzol
kristallisiert und das von der Mutterlauge I abgesaugte Linearprodukt
chmals aus etwas mehr Benzol umkristallisiert (Mutterlauge II). Die
einigten Mutterlaugen I und II werden nach Bedarf noch mit Tier-
le gekocht, das Benzol wird völlig abdestilliert, der feste Rückstand
d zweimal mit Alkohol ausgekocht, heiß abfiltriert und bei 100°
rocknet.

Man suspendiert das Gemisch in einem Kolben mit Steigrohr in der
achen Menge siedenden chromsäurebeständigen Eisessigs, dem man
kleinen Portionen im Laufe einer Stunde die für die Oxydation nötige
nge CrO_3 (entsprechend 4 Atomen Sauerstoff und einem Überschuß
n 20%) hinzusetzt. Dies erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man
s Oxydationsmittel in den etwas schräg gestellten Kühler so einwirft,
ß jeder Kristall desselben an der Innenwand des Kühlrohres hängen
ibt und von dem sich kondensierenden Eisessigdampf allmählich
untergelöst wird. Die gelbgrüne Lösung wird noch 20 Min. am Draht-
ze gekocht, der Eisessig stark eingeengt und die verbleibende Lösung
t Wasser versetzt. Die ausgefallene weiße kristalline Masse von 2,3-
d 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat wird abgenutscht, mit Wasser
waschen und getrocknet.

Dieses Gemisch wird nunmehr in der 30fachen Menge 100%iger
eisensäure 16 Stunden am Drahtnetze gekocht. Es geht dabei all-
hlich mit hellgelber Farbe in Lösung, die gegen Schluß der Operation
ngerot wird. Man destilliert den größten Teil der Ameisensäure ab
l fällt noch warm mit Wasser. Die ausgeschiedene orangegelbe
talline Masse wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit 8%iger
3riger NaOH so lange bei Zimmertemperatur digeriert und filtriert,
noch Substanz mit roter Farbe in Lösung geht.

Aus den roten *Filtraten* (Niederschlag s. unten) werden durch Ein-
en von CO_2 gelbe Flocken gefällt, die sich als *fast reines 2,5-Dibenzoyl-
rochinon* erweisen. Um Spuren von beigemengtem 2,3-Dibenzoyl-

hydrochinon daraus zu entfernen, löst man das Produkt in kalter konz. Schwefelsäure und rührt die tiefrote Lösung in viel kaltes Wasser. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt, in kalter 8%iger wäßriger NaOH gelöst, von etwas unlöslichem Diphenylchinofuran[3] durch Filtrieren befreit und mit CO_2 gefällt. Das erhaltene Produkt ist völlig reines 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon.

Der in wäßriger Lauge *unlösliche* rötlichgelbe *Anteil* (s. oben) wurde gut mit Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Nadeln schmelzen bei 176° und erweisen sich dadurch sowie durch den unveränderten Mischschmp. mit auf anderem Wege[1] hergestelltem Produkte als *reines 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat*. Durch Verseifen des letzteren mit alkohol. Kali läßt sich leicht reines 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon gewinnen. *100%ige Ameisensäure verseift also bei 16stündigem Kochen das 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat, während das 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat fast unangegriffen bleibt.* Verseifungsversuche mit auf anderem Wege[1] dargestelltem reinem 2,3- bzw. 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoate bestätigten diese Ergebnisse.

2,5-Dibenzyl-benzochinon-(1,4) $C_{20}H_{16}O_2$ (I). 1 g lin.-Parabenzotetraphenyl-difurfuran wurde bei 230° in einem Silbertiegel mit einem Gemenge von 10 g KOH und 2 ccm Alkohol unter Rühren zusammengeschmolzen. Viermal wurde je 5 Min. auf 280 bis 290° erhitzt, wobei nach dem zweitmaligen Erhitzen und Abkühlenlassen zur besseren Benetzung ein Zusatz von 2 ccm Alkohol gemacht wurde. Die geschmolzene Masse ist erst gelb, wird aber bald dunkelbraun, schäumt stark und riecht eigenartig. Nach 70 Min. wurde die geschmolzene Masse abgekühlt und in 200 ccm Wasser gelöst. Die wäßrige hellbraune Lösung riecht stark nach Benzaldehyd und ist von einer Haut der in wäßriger Alkali unlöslichen Substanz bedeckt. Nach dem Einleiten von CO_2 werden die ungelösten grauen Flocken abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 0,3 g. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Ansäuern, Ausäthern und Umkristallisieren aus Wasser Benzoesäure isolieren.

Das Rohprodukt wird mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und bildet dann hellgelbe, stark glänzende, langgestreckte Blätter, die bei 135,5° (korr.) schmelzen. Ausbeute 0,09 g.

$C_{20}H_{16}O_2$. Ber. C 83,30, H 5,59. Gef. C 83,35, H 5,69.

Sechseckige hellgelbe Blättchen aus A. oder P. Ä.; leicht lösl. in Ä., CCl_4, CS_2, Aceton, Pyridin, Bzl.; lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit rotbrauner, in alkoh. KOH mit roter Farbe.

2,5-Dibenzyl-hydrochinon $C_{20}H_{18}O_2$ (II).

0,07 g 2,5-Dibenzyl-benzochinon wurden in 60 ccm 50%igem Alkohol gelöst. In diese in einem offenen Kolben befindliche heiße Lösung wurde

O_2 eingeleitet, wobei der größte Teil des Alkohols verdampfte und die ösung sich entfärbte. Sie wurde heiß filtriert, beim Abkühlen fielen aus r farblose glänzende Blättchen aus, die nach dem Trocknen bei 110° bei 59,5° (korr.) schmelzen.

$C_{20}H_{18}O_2$. Ber. C 82,72, H 6,25. Gef. C 82,65, H 6,66.

Sechseckige Blättchen aus verd. A. oder aus CCl_4; sehr wenig lösl. in . P. Ä. und CS_2; leicht lösl. in sd. Bzl.; kalt lösl. in Ä., Aceton, A., Chlf., yridin; lösl. in warmer konz. H_2SO_4 mit hellgelber, in wäßr. NaOH mit tlicher Farbe.

2,5-Diacetoxy-1,4-dibenzyl-benzol $C_{24}H_{22}O_4$ (III).

0,1 g 2,5-Dibenzyl-hydrochinon wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid id 0,1 g wasserfreiem Natriumacetat $1^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt und nn in Wasser gegossen. Aus Alkohol erhält man lange farblose Nadeln, e bei 151° (korr.) schmelzen.

$C_{24}H_{22}O_4$. Ber. C 76,98, H 5,92. Gef. C 76,69, 76,73, H 6,10, 6,08.

Nadeln aus A., P. Ä., Amylalkohol, verd. Aceton, Pyridin od. Eisessig; cht lösl. in CS_2, Chlf., Ä., Bzl. u. Essigester; unlösl. in k. konz. H_2SO_4. nter der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper hellblau.

5-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{34}H_{22}O_4$ (IV). 1 g lin.-arabenzo-tetraphenyl-difurfuran wird in 100 ccm chromsäurebeständi-m siedendem Eisessig suspendiert und im Laufe von 50 Min. in kleinen ortionen mit 0,32 g CrO_3 versetzt. Nach weiterem viertelstündigem eden wird die nunmehr völlig klare Lösung in 500 ccm heißes Wasser gossen. Das hellgelbe Produkt ist zunächst klebrig, wird aber beim bkühlen fest. Aus wenig Eisessig oder Alkohol erhält man fast farb-se Nädelchen vom Schmp. 176° (korr.). Ausbeute 1,0 g (zirka 93% Th.).

$C_{34}H_{22}O_4$. Ber. C 82,57, H 4,49. Gef. C 82,28, 82,54, H 4,54, 4,43.

Farblose Nädelchen aus wenig Essigsäureanh. sowie aus verd. Aceton . Pyridin; wenig lösl. in Ä. u. CS_2; leicht lösl. in k. Pyridin, Essigester, l., Chlf. u. Aceton; unlösl. in k. konz. H_2SO_4.

5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{27}H_{18}O_3$ (V).

1 g rohes 5-Benzoyloxy-6-benzoyl-2.3-diphenyl-cumaron (IV) wird mit ccm Alkohol und 0,25 g KOH eine Stunde gekocht. Die rötlichgelbe sung wird auf ungefähr 10 ccm eingeengt und mit Wasser versetzt. Die lgelbe Substanz wird abfiltriert und gewaschen. (Im Filtrate bleibt eine ine Menge 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon mit roter Farbe gelöst.) Aus wenig sessig werden hellgelbe Stäbchen vom Schmp. 188° (korr.) erhalten.

$C_{27}H_{18}O_3$. Ber. C 83,06, H 4,65. Gef. C 82,55, H 4,35.

Nadelbüschel aus P. Ä., Amylalkohol, Eisessig, verd. Aceton od. Pyridin, hseckige tiefgelbe Tafeln aus Essigester; leicht lösl. in k. CS_2, Chlf. u.

Bzl., zieml. leicht in Ä.; unlösl. in k. konz. H_2SO_4; teilweise lösl. in k. alkohol. NaOH mit tiefgelber Farbe; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ braun.

5-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{29}H_{20}O_4$ (VI).

A. Durch Acetylierung: 0,5 g 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (V) werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 g wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die aus Alkohol erhältlichen langen farblosen Nadeln schmelzen bei 176,5° (korr.) und entwickeln beim Erhitzen auf ungefähr 260 bis 270° lebhaft Wasserdampf (Bildung eines o-Pyronringes, siehe unten).

$C_{29}H_{20}O_4$. Ber. C 80,53, H 4,66. Gef. C 80,20, H 4,74.

Nadeln aus Eisessig, Amylalkohol, Essigsäureanh., verd. Aceton od. Pyridin; sehr leicht lösl. in k. CS_2, Chlf., Bzl., Essigester; unlösl. in k. konz. H_2SO_4.

B. Durch Umesterung: 0,2 g 5-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (IV) wurden in einem Einschlußrohr mit 0,4 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf 240° erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde der hellbraune Niederschlag im Vakuum von 0,5 mm bei 220° destilliert. Die aus Alkohol erhältlichen Nadeln erwiesen sich durch ihren Schmp. sowie den Mischschmp. mit nach A hergestellter Substanz als 5-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron.

4,4′,5′-Triphenyl-(furano-2′,3′ : 6,7-cumarin) $C_{29}H_{18}O_3$ (VII). A. 0,5 g Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in einem Proberöhrchen in einem Luftbade eine Stunde auf 260 bis 275° erhitzt. Die aus wenig Essigsäureanhydrid erhältlichen rötlichbraunen Kristallkonglomerate wurden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 230 bis 240° sublimiert. Die aus Eisessig oder Alkohol erhaltenen hellgelben Stäbchen schmelzen nach kurzer Sinterung bei 236° (korr.). Die Lösungen fluoreszieren stark blaugrün.

$C_{29}H_{18}O_3$. Ber. C 84,04, H 4,38. Gef. C 83,86, H 4,38.

Nädelchen auch aus Essigsäureanhydrid, Amylalkohol od. Bzn.; sehr leicht lösl. in CS_2, Bzl., Essigester, Pyridin; wenig lösl. in k. konz. H_2SO_4; im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark mit grüngelber Farbe.

B. 0,1 g 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (V) wurde mit 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,3 g Essigsäureanhydrid in einem Einschlußrohr 2 Stunden auf 220° erhitzt. Die braune kristalline Masse wurde mit Wasser ausgekocht und im Vakuum von 0,3 mm bei ungefähr 230° sublimiert. Aus Eisessig erhält man auch hier die bereits unter A beschriebenen hellgelben Stäbchen von VII.

C. 0,1 g 5-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (IV) wurden wie unter B zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Es entstand auch hier nach vorhergehender Umesterung zum Acetate unter Wasserabspaltung der Körper VII.

2-Acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{29}H_{20}O_6$ (VIII). 0,5 g 5-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VI) wurden in 30 ccm

ydationsbeständigem Eisessig gelöst und portionenweise mit 0,18 g O_3 versetzt. Die grüne Lösung wurde stark eingeengt und in der Wärme t Wasser gefällt. Aus Alkohol oder Eisessig erhält man farblose langstreckte Täfelchen vom Schmp. 140,5° (korr.). Die Schmelze des örpers entwickelt beim Erhitzen ab 220° Gas (Bildung eines Laktonnges).

$C_{29}H_{20}O_6$. Ber. C 74,99, H 4,34. Gef. C 74,69, H 4,68.

Kristalle auch aus viel Bzn.; leicht lösl. in den übrigen gebräuchl. sungsmitteln; lösl. in konz. H_2SO_4 mit roter, in alkohol. NaOH mit bläulichter Farbe.

6-Benzoyloxy-7-benzoyl-4-phenyl-cumarin $C_{29}H_{18}O_5$ (IX). A. 0,2 g Acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VIII) wurden durch eine unde auf 260 bis 270° erhitzt, wobei lebhafte Wasserdampfentwicklung ıtrat. Die erstarrte braune Masse wurde mit heißem Alkohol digeriert, gesaugt und bei einem Drucke von 0,6 mm und einer Temperatur n 190 bis 200° sublimiert. Aus Amylalkohol erhält man farblose, hräg abgeschnittene kurze Prismen, die, bei 150° getrocknet, bei 217,5° hmelzen.

$C_{29}H_{18}O_5$. Ber. C 78,02, H 4,06. Gef. C 78,01, H 4,37.

Kristalle aus Eisessig, Essigsäureanh., Bzl. oder verd. Aceton; wenig l. in Ä., P. Ä., CCl_4, CS_2, etwas in A.; allmählich lösl. in alkohol. KOH t roter Farbe, unlösl. in k. konz. H_2SO_4

B. Die Bildung von IX konnte auch bei 12stündigem Sieden von 0,1 g VIII t 30 ccm Xylol und 0,3 g bei 250° getrockneter Fullererde beobachtet rden. Die filtrierte Lösung wurde auf 5 ccm eingeengt und mit 20 ccm kohol versetzt; die ausgefallene kristalline Substanz wurde aus Amylxohol umkristallisiert und erwies sich als identisch mit dem nach A erltenen Körper IX.

Dilakton der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,5) $C_{24}H_{14}O_4$ (X).

A. 0,2 g 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat werden 30 Min. auf 220 230° erhitzt, wobei die erst geschmolzene Masse kräftig Gas entwickelt d wieder erstarrt. Dann wird noch eine Stunde auf 260° erhitzt. Die aus ridin erhältlichen gelben flachen Nadeln schmelzen nach Dunkelbraunbung bei 364° (korr.). Der Körper läßt sich auch durch Sublimation Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 240° reinigen.

$C_{24}H_{14}O_4$. Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 78,79, H 3,98.

Unlösl. in Ä., P. Ä., CCl_4, Aceton, A.; lösl. in h. Chlf., Bzl., Essigsäureanh., ridin u. Nitrobenzol; lösl. in h. alkohol. NaOH mit roter, in konz. warmer SO_4 mit hellgelber Farbe; ultraviolettes Licht bringt die Kristalle zu äftigem grüngelbem Leuchten.

B. 0,1 g 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon werden mit 0,3 g wasserfreiem triumacetat und 0,3 ccm Essigsäureanhydrid in einem Einschlußröhrchen rch 2 Stunden auf 220° erhitzt. Die braune kristalline Masse wird mit asser ausgekocht, getrocknet und bei einem Drucke von 0,5 mm und 220 bis 240° sublimiert. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pyridin ält man X mit dem Schmp. 364° (korr.).

C. Aus 2-Acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VIII) erhält man bei gleicher Behandlung, wie unter B angegeben, ebenfalls X.

$C_{24}H_{14}O_4$. Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 79,03, H 3,99.

D. Auch aus 2,5-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol wird bei gleicher Behandlung und Aufarbeitung, wie unter B und C angegeben, der Körper X erhalten.

5-Benzoyloxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{34}H_{22}O_4$ (XI). 0,8 g ang.-Parabenzo tetraphenyl-difurfuran wurden in 80 ccm siedendem, gegen Oxydation beständigem Eisessig suspendiert. Dazu wurden im Laufe von 40 Min. 0,26 g CrO_3 (berechnet für den Eintritt von 2 Sauerstoffatomen pro Molekül und einen 10%igen Überschuß) eingetragen. Die klare grüne Lösung wurde noch 20 Min. gekocht und in 500 ccm Wasser eingetragen. Die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig erhaltenen Prismenaggregate schmelzen bei 166,5° (korr.). Die Ausbeute ist fast quantitativ.

$C_{34}H_{22}O_4$. Ber. C 82,57, H 4,49. Gef. C 82,40, H 4,80.

Prismen auch aus Amylalkohol, Stäbchen aus Bzn. (Sdp. 90 bis 120°); die Löslichkeit entspricht der des Isomeren IV, ist aber durchwegs größer.

5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{27}H_{18}O_3$ (XII).

0,25 g 5-Benzoyloxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XI) wurden mit 35 ccm Alkohol und 0,25 g KOH eine Stunde zum Sieden erhitzt. In die stark eingeengte und mit Wasser versetzte goldgelbe Lösung wurde CO_2 eingeleitet. Der ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Die blaßgelben rechteckigen Blätter schmelzen nach kurzer Sinterung bei 193,5° (korr.).

$C_{27}H_{18}O_3$. Ber. C 83,06, H 4,65. Gef. C 83,31, H 4,68.

Die Löslichkeit des Körpers in organischen Lösungsmitteln ist etwas größer als die des Isomeren V, sonst aber sehr ähnlich.

5-Acetoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{29}H_{20}O_4$ (XIII).

0,2 g 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XII) wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde zum Sieden erhitzt. Aus Alkohol erhält man farblose feine Nädelchen vom Schmp. 121,5° (korr.). Die Schmelze des Körpers entwickelt ab 245° Wasserdampf (Bildung eines o-Pyronringes).

$C_{29}H_{20}O_4$. Ber. C 80,54, H 4,66. Gef. C 80,60, H 5,05.

Die Substanz ist beträchtlich leichter löslich als ihr Isomeres, das die Benzoylgruppe in 6-Stellung trägt. Sie neigt zur Bildung übersättigter Lösungen; Nädelchen auch aus Bzn., Amylalkohol, verd. Aceton und Pyridin, unlösl. in k. konz. H_2SO_4.

4,4',5'-Triphenyl-(furano-3',2' : 5,6-cumarin) $C_{29}H_{18}O_3$ (XIV). 0,25 g 5-Acetoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XIII) wurden durch eine Stunde auf 260 bis 285° erhitzt, wobei lebhafte Gasentwicklung eintrat

ie braune glasartige Masse wurde in wenig siedendem Alkohol gelöst, e ausgeschiedenen braunen Kristalle wurden bei einem Drucke von 5 mm und einer Temperatur von 180 bis 185° im CO_2-Strome sublimiert. urch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir schwach lbliche Nädelchen vom Schmp. 209° (korr.).

$C_{29}H_{18}O_3$. Ber. C 84,04, H 4,38. Gef. C 83,77, H 4.80.

Nädelchen aus Bzn., wenig Eisessig, Essigsäureanh. od. Amylalkohol; hr leicht lösl. in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln; f. unl. in nz. H_2SO_4, in welcher sich die Kristalle gelb färben.

3-Acetoxy-6-benzoyloxy-1,2-dibenzoyl-benzol $C_{29}H_{20}O_6$ (XV). 0,1 g Acetoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XIII) wurde in 5 ccm chromurebeständigem siedendem Eisessig gelöst und mit 0,04 g CrO_3 durch Stunden gekocht. Die eingeengte Lösung wurde mit Wasser gefällt. us wenig Alkohol erhält man farblose Nädelchen in kugeligen Aggregaten, e bei 147° (korr.) schmelzen. Bei ungefähr 260 bis 270° entwickelt e Schmelze lebhaft Gas.

$C_{29}H_{20}O_6$. Ber. C 74,99, H 4,34. Gef. C 75,13, H 4,62.

Kristalle aus Amylalkohol, Ligroin, verd. Aceton u. Pyridin; leicht lösl. den übrigen gebräuchl. org. Lösungsmitteln; lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit f bläulichroter Farbe (Chinofuranbildung); lösl. in k. alkohol. NaOH t roter Farbe, die beim längeren Stehen verschwindet.

2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat $C_{24}H_{18}O_6$ (XVI).

1 g 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon wurde in 15 ccm Essigsäureanhydrid Stunden gekocht. Aus Eisessig oder Alkohol erhält man farblose Blättchen n rhombischem Umrisse, die bei 167° (korr.) schmelzen. Die Schmelze twickelt bei weiterem Erhitzen auf 270 bis 280° lebhaft Wasserdampf ildung von o-Pyronringen).

$C_{24}H_{18}O_6$. Ber. C 71,62, H 4,51. Gef. C 71,23, H 4,46.

Sehr wenig lösl. in Ä. u. P. Ä.; zieml. lösl. in CS_2 u. CCl_4; leicht lösl. in A. u. Eisessig, in k. Aceton, Bzl. u. Pyridin; lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit ensiv bläulichroter Farbe (Chinofuranbildung) und in alkohol. KOH mit er Farbe.

Dilakton der Hydrochinon-dizimtsäure-(2.3) $C_{24}H_{14}O_4$ (XVII)

0,2 g 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat (XVI) wurden durch eine nde auf 290 bis 310° erhitzt. Bei 260° trat lebhafte Wasserdampfentwickg ein, worauf die dunkelbraune Schmelze erstarrte. Die Masse wurde eimal im Vakuum von 0,6 mm bei ungefähr 300° sublimiert und aus Pyridin kristallisiert. Die hellgelben Nadeln schmelzen konstant bei 354° (korr.) er geringer Zersetzung.

$C_{24}H_{14}O_4$. Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 78,75, H 4,06.

Der Körper zeigt fast dieselben Löslichkeiten wie sein Isomeres X. Im ravioletten Lichte leuchtet er intensiv ockerfarbig.

Absorptionsspektrographische Studien an l-Ascorbinsäure II.[1]

Von

E. Schauenstein.

(Unter experimenteller Mitarbeit von **Johanna Pauritsch-Piller** und **Gertrud Uhlen.**)

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)

Im folgenden soll die Autoxydation der Ascorbinsäure, die durch Zusatz bestimmter Stoffe beschleunigt oder verzögert werden kann, spektrographisch näher untersucht werden. Gleichzeitig soll die Leistungsfähigkeit der optischen Methode im Hinblick auf quantitative Ascorbinsäurebestimmungen kritisch überprüft und zu der bisher gebräuchlichsten chemischen Bestimmungsmethode mit *Tillmans*-Reagens[2, 3, 4] in Vergleich gesetzt werden.

1. Beschleunigte Oxydation.

Die Autoxydation von l-Ascorbinsäure wurde bereits in umfangreichen Arbeiten untersucht.[5] Nach *Ghosh* und *Rhakshit*[6] ist sie eindeutig als spezifische Eigenschaft von l-Ascorbinsäure anzusehen, die durch das Zusammentreffen von Ascorbinsäuremolekülen mit aktivierten gelösten Sauerstoffmolekülen erklärt wird. Die Geschwindigkeit der

[1] Vgl. *E. Schauenstein*, Absorptionsspektrographische Studien an l-Ascorbinsäure I. Mh. Chem. **79**, 487 (1948).

[2] *J. Tillmans*, Z. Unters. Lebensmittel **54**, 33 (1927).

[3] *W. Reisner*, Dissertation München, 1940.

[4] *R. Strohecker* und *R. Vaubel*, Angew. Chem. **49**, 666 (1936).

[5] *H. Schümmer*, Biochem. Z. **304**, 1 (1940).

[6] *J. C. Ghosh* und *P. C. Rhakshit*, Biochem. Z. **289**, 15 (1937).

Reaktion hängt vom p_H-Wert entscheidend ab und kann durch Metallionen (Kupfer, Eisen) bedeutend erhöht, durch die Anwesenheit von Schwefelverbindungen, aber auch von Metaphosphorsäure[7] erheblich herabgesetzt werden.

Im besonderen wurden folgende Oxydationsprozesse studiert:

a) Eine an Ascorbinsäure 0,001 m Lösung in reinstem, luftfrei gemachtem Wasser wurde im offenen Kolben der Einwirkung von Luftsauerstoff ausgesetzt.

b) Eine 0,001 m Ascorbinsäurelösung in reinstem Wasser mit $4 \cdot 10^{-4}$ Molen Cu^{++} ($CuSO_4$, Merck, puriss.) versetzt.

c) Eine 0,001 m Ascorbinsäurelösung in reinstem Wasser mit $4 \cdot 10^{-4}$ Molen Fe^{++} ($FeSO_4$, Merck, puriss.) versetzt.

d) Bestrahlung einer 0,001 m Ascorbinsäurelösung in reinstem Wasser mit ultraviolettem Licht.

Alle Lösungen, auch die der Stabilisierungsversuche, befanden sich in mit Schliffstopfen verschlossenen Meßkolben aus Jenaer Geräteglas und wurden im Thermostaten bei 20,0° C im Dunkeln aufbewahrt. Nach bestimmten Zeiten wurde eine Probe entnommen und daran mit der im I. Teil näher beschriebenen Methodik das ultraviolette Absorptionsspektrum gemessen. Zur Kompensation der Eigenabsorption der Lösungen wurde dabei stets die entsprechende ascorbinsäurefreie Lösung in die Vergleichsküvette gefüllt. Wie die Abb. 1 bis 8 zeigen, war es bei allen untersuchten Oxydationsreaktionen notwendig, einen Bereich von mindestens zwei Zehnerpotenzen (100 bis 10000) des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε zu erfassen. Infolge der zur Verfügung stehenden größten Schichtdicke von 10 cm mußte stets mit Konzentrationen der Größenordnung 10^{-3} m/l (c betrug für alle Versuche $1{,}000 \cdot 10^{-3}$ m l) gearbeitet werden. Mit Rücksicht auf die Angaben von *Herbert* und *Hirst*,[8] die ab 50 mg/100 ccm beträchtliche Abweichungen vom *Lambert-Beer*schen Gesetz feststellten, mußte für die obige Konzentration erst die Gültigkeit des Gesetzes überprüft werden. Dabei ergab sich, daß 10^{-3} molare wäßrige Lösungen noch sicher im Gültigkeitsbereich liegen (die Testlösungen müssen gegen den Einfluß der Luftoxydation durch Zusatz von z. B. Metaphosphorsäure geschützt werden). Die in den verschiedenen Oxydationsstadien vorhandenen Ascorbinsäuremengen in Prozenten der Ausgangsmenge wurden dann jeweils aus der Proportion $\varepsilon_x : \varepsilon = x : 100$ berechnet, worin ε_x den aus den einzelnen Kurven im Maximum interpolierten molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten bedeutet und ε den unmittelbar nach dem Ansetzen der Lösungen gemessenen Extinktionskoeffizienten der reinen Ascorbinsäure. Außerdem wurde der Prozentgehalt der Lösungen laufend durch Titrationen mit dem *Tillmans*schen Reagens ermittelt.

Die Abb. 1 bis 4 geben die spektrographischen Resultate wieder. Ganz allgemein geht zunächst daraus hervor, daß die Höhe des Maximums bei 4100 mm^{-1} mit fortschreitender Oxydation absinkt, woraus sich ergibt, daß im Laufe der Oxydation die Zahl der am Absorptionsakt

[7] *A. Sosa*, C. R. Acad. Sci.. Paris **216**, 545 (1943).

[8] *R. W. Herbert* und *E. L. Hirst*, J. chem. Soc. London **1933**, 1280.

bei 4100 mm^{-1} beteiligten Ascorbinsäuremoleküle mit der Gruppierung $\diagdown C{=}C{-}C{=}O$ ständig abnimmt. In den Endstadien wird hierbei ein Wert von ε erreicht, der weniger als 5% der Gesamtabsorptionsstärke von Ascorbinsäure beträgt und somit unter der Fehlergrenze der von uns angewandten Meßmethode liegt. Daher wurde die Absorption der Endstoffe bei Berechnung der Prozente Ascorbinsäure in den einzelnen Stadien nicht berücksichtigt. Im Endzustand ist somit keine eindeutige Feststellung möglich, ob hier geringe Mengen von Ascorbinsäure oder die im Endstadium auftretenden Stoffe die Absorption hervorrufen.

Bei Betrachtung der Abb. 1 bis 4 erkennen wir ferner deutlich zwei Grenztypen: In einem Falle (Oxydation in Gegenwart von Cu^{++}, ferner durch den Sauerstoff der Luft) tritt bei der Oxydation über Zwischenstadien eine zweite niederfrequente Bande bei 3250 bzw. 3370 mm^{-1} auf, deren Höhe bis zur Erreichung des Endwertes von $\log \varepsilon = 2{,}40$ bzw. $\log \varepsilon = 2{,}59$ ständig zunimmt. In diesem Zusammenhang sind Messungen von *Mohler* und *Lohr*[9] zu erwähnen, die bei der Autoxydation von Ascorbinsäure in Gegenwart von Kupfer auf das Entstehen neuer Banden bei zirka 3200 bis 3300 mm^{-1} aufmerksam gemacht haben, die sie jedoch ohne weitere Diskussion lediglich als Zeichen einer „tiefgreifenden Veränderung der Ausgangssubstanz" betrachteten. Sowohl die Frequenzlage als auch die Extinktionshöhe lassen beim Vergleich mit den Ergebnissen des I. Teiles erkennen, daß hier ein Stoff entsteht, dessen Konstitution durch ein System von drei miteinander konjugierten Carbonylchromophoren gekennzeichnet und der aller Wahrscheinlichkeit nach als reversibel oxydierte Form der Ascorbinsäure, als Dehydroascorbinsäure (I) anzusprechen sein dürfte.

I

Bei der Oxydation von Ascorbinsäure in Gegenwart von Fe^{++} und durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (in Abb. 3 und 4 dargestellt) liegt nun der zweite Grenzfall vor: Auch hier nimmt die Absorption bei der Wellenzahl des Ascorbinsäuremaximums im Verlauf der Oxydation ab und zeigt so eine Abnahme des Ascorbinsäuregehaltes der Lösungen an. Hingegen fehlt jede Andeutung einer Vorbande. Es bestehen hier zwei Möglichkeiten: Entweder ist im Endzustand noch etwas Ascorbinsäure vorhanden und der bei der Oxydation entstandene Stoff ist in diesem Bereich durchlässig, oder es ist die Ascorbinsäure praktisch vollständig umgewandelt worden und der Endstoff zeigt im Ascorbinsäuregebiet eine im Verhältnis geringfügige Eigenabsorption. Jedenfalls geht aus den

[9] *H. Mohler* und *H. Lohr*, Helv. chim. Acta **21**, 485 (1938).

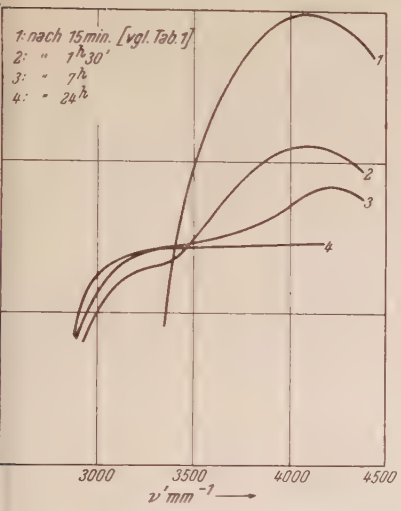


Abb. 1. Autoxydation bei Gegenwart von Cu^{++}.

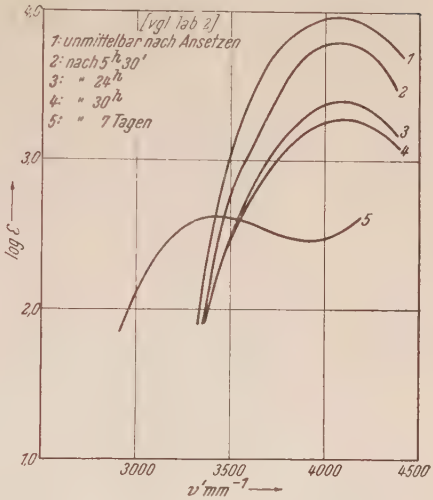


Abb. 2. Autoxydation durch Luftsauerstoff.

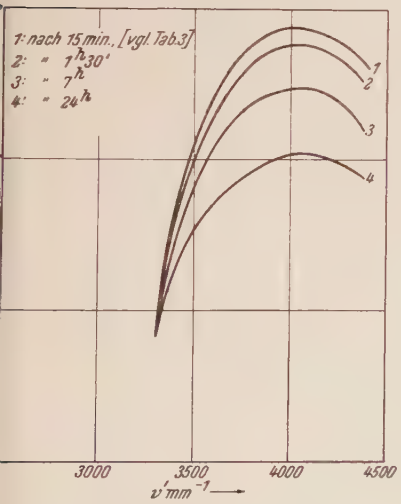


Abb. 3. Autoxydation bei Gegenwart von Fe^{++}.

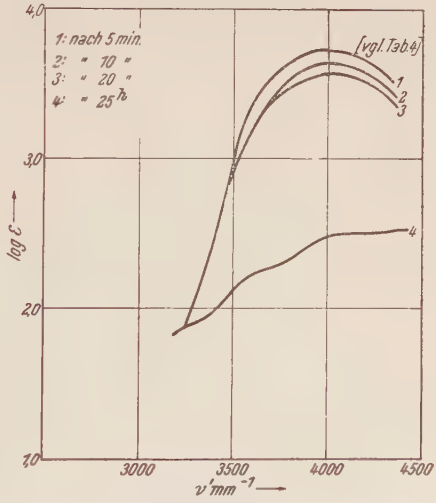


Abb. 4. Autoxydation bei UV-Bestrahlung.

bsorptionskurven eindeutig hervor, daß die Ascorbinsäureoxydation ei Anwesenheit von Fe^{++} zu einem ganz anderen Endkörper führt als ie durch Cu^{++} katalysierte Umwandlung. Nach dem vorhin Gesagten olgt, daß bei der in Gegenwart von Fe^{++} durchgeführten Oxyation nicht die oben erwähnte Dehydroascorbinsäure entsteht,

sondern ein anderer Stoff, dessen antiskorbutische Eigenschaften jedoch noch nicht näher untersucht worden sind.

Wenn wir aus den Prozentgehalten der Lösungen an Ascorbinsäure, wie sie aus den Spektren erhalten wurden, die Oxydationsgeschwindigkeit in den einzelnen Versuchen entnehmen (Tabellen 1 bis 4), so sehen wir,

Tabelle 1.

Zeit	Maximum bei 4100 mm^{-1}			
	$\log \varepsilon_{max}$	ε_{max}	% Ascorbinsäure	% Ascorbinsäure titrimetrisch
15′	3,99	9795	100	100
1,30h	3,16	1435	15	28
7,0h	2,86	721	7	0
24,0h	2,48	301	5	0

Tabelle 2.

Zeit	Maximum bei 4100 mm^{-1}			
	$\log \varepsilon_{max}$	ε_{max}	% Ascorbinsäure	% Ascorbinsäure titrimetrisch
0h	3,97	9419	100	100
5,30h	3,78	5984	64	38
24,0h	3,40	2506	27	2
30,0h	3,24	1746	19	0
7 Tage	2,64	436	5	0

Tabelle 3.

Zeit	Maximum bei 4100 mm^{-1}			
	$\log \varepsilon_{max}$	ε_{max}	% Ascorbinsäure	% Ascorbinsäure titrimetrisch
0′	3,99	9795	100	100
15′	3,88	7534	77	100
1,3h	3,80	6295	64	71
7,0h	3,48	3020	31	25
24,0h	2,98	950	10	4

daß die besonders kräftige katalytische Wirkung des Cu^{++}-Ions die Gesamtmenge an Ascorbinsäure innerhalb etwa einer Stunde auf weniger als 20% der Anfangsmenge herunterdrückt.[10] Die Wirkung der Ultra-

[10] Die auffallende Sonderstellung des Kupfers bezüglich seines Einflusses auf die Geschwindigkeit der Autoxydation und die Natur des dabe

Tabelle 4.

Zeit	Maximum bei 4100 mm^{-1}			
	$\log \varepsilon_{max}$	ε_{max}	% Ascorbinsäure	% Ascorbinsäure titrimetrisch
5′	3,69	4898	50	72
10′	3,64	4335	44	33
20′	3,60	3954	40	19
25h	2,48	301	5	0

violettbestrahlung läßt den Gehalt an Ascorbinsäure innerhalb einer halben Stunde auf etwa 40% sinken, läßt dann aber rasch nach. Noch schwächer ist die Wirkung des Fe^{++}-Ions, dessen katalytische Wirkung schon nach etwa 15 Min. (noch etwa 70% Ascorbinsäure) erst langsam, dann rascher nachläßt.

Beim Vergleich der spektrographisch ermittelten Prozentwerte mit den durch Titration mit *Tillmans*-Reagens erhaltenen ergibt sich folgendes: Bei der Oxydation der Ascorbinsäure in Gegenwart von Cu^{++}-Ion ist die Konzentration schon nach 7 Stunden auf 0% abgesunken, während das Spektrum den Endwert erst nach etwa 30 Stunden anzeigt. In den anderen Fällen ergeben beide Methoden fast konformen Oxydationsverlauf, jedoch ist zu bemerken, daß zumeist die nach der Titrationsmethode erhaltenen Prozentgehalte Ascorbinsäure ein früheres Ende des Vorganges anzeigen als die aus den Spektren erhaltenen Werte. Dies ist sicher darauf zurückzuführen, daß das *Tillmans*sche Reagens auf die in den vorgeschrittenen Stadien vorhandenen geringen Ascorbinsäuremengen nicht mehr anspricht, während das Absorptionsspektrum diese geringfügigen Anteile noch mit der dem Verfahren eigenen Fehlergrenze anzeigt. Jedenfalls stellt das Absorptionsspektrum die weitaus empfindlichere Bestimmungsmöglichkeit für Ascorbinsäure dar.

2. Verzögerte Autoxydation.

Nunmehr erschien es interessant, die durch bestimmte Stoffe verzögerte Autoxydation spektrographisch zu untersuchen, zumal solchen „Stabilisatoren", die die Haltbarkeit des Vitamins erhöhen, nicht nur

entstehenden Endproduktes ist sicherlich kein Zufall: Stellt doch z. B. die bei der biologischen Oxydation der Pflanzen entscheidend wichtige Ascorbinsäureoxydase (bzw. Brenzcatechinoxydase) ein Kupferproteid dar (vgl. hierzu z. B. *W. Bladergroen*, Physikalische Chemie in Medizin und Biologie, Basel: Wepf und Cie. 1945). Nach Untersuchungen von *W. Diemair* und *K. Zerban*, Biochem. Z. **316**, 189 (1944), ist die oxydative Wirkung des Enzyms auf Ascorbinsäure nahezu proportional dem Gehalt an Kupfer, das in einer lockeren Komplexverbindung irreversibel an das Trägerprotein gebunden ist.

biologisch und ernährungstechnisch, sondern auch in der Praxis der quantitativen Bestimmungsmethoden hervorragende Bedeutung zukommt.

Nach den bisherigen Ergebnissen läßt das ultraviolette Absorptionsspektrum nicht nur eine exakte quantitative Messung der Oxydationsgeschwindigkeit, sondern im besonderen Aussagen darüber erwarten, über welche Zwischenstadien und zu welchen Endstoffen die Reaktion führt.

Es ist daher das Ziel der folgenden Untersuchungen, durch Zusatz von geeigneten Stoffen die Haltbarkeit von Ascorbinsäure zu erhöhen und diese „stabilisierende" Wirkung bis zur vollständigen Umwandlung der Ascorbinsäure in ihre Oxydationsprodukte zu verfolgen.

Als Schutzstoffe wurden verwendet:

a) Orthophosphorsäure,
b) Ammoniumrhodanid,
c) wäßriger Haferextrakt,
d) Metaphosphorsäure.

Der Oxydationsverlauf wurde außer auf spektrographischem Wege durch laufende Titrationen mit *Tillmans*-Reagens verfolgt. Zur Kontrolle der biologischen Wirksamkeit dienten Tierversuche an Meerschweinchen. Nachdem die Tiere auf Vitamin-C-freie Kost gesetzt wurden, zeigten sie bereits nach einer Woche deutliche Skorbuterscheinungen; in Niere und Leber der dann sezierten Tiere werden nur bestimmte geringe Mengen Ascorbinsäure gefunden. Wird den Tieren nunmehr täglich Vitamin C (auch als Dehydroascorbinsäure) zugeführt, so verschwinden die Skorbuterscheinungen, es tritt rasche Gewichtszunahme auf und in bestimmten Organen der dann sezierten Tiere zeigt ein entsprechend erhöhter Vitamin-C-Gehalt eine Speicherung von Ascorbinsäure an (Vgl. Anhang).

a) Stabilisierung mit Orthophosphorsäure.

Die Abb. 5 bis 8 geben die spektrographischen Ergebnisse der vier Stabilisierungsversuche wieder. Man ersieht daraus sofort, daß die Stabilisierung mit Orthophosphorsäure einen Sonderfall darstellt (Abb. 5). Während bei den übrigen Stabilisierungsreihen im Endstadium Stoffe mit dem in den vorangegangenen Untersuchungen eingehend studierten niederfrequenten Maximum bei 3380 mm^{-1} auftreten, hat sich die Ascorbinsäure in Gegenwart von Orthophosphorsäure offenbar in einen oder mehrere Stoffe verwandelt, die zum Unterschied von den Endprodukten der anderen Stabilisierungsreihen im Gebiet von 3000 mm^{-1} praktisch durchlässig sind und erst im Bereich ab etwa 4500 mm^{-1} absorbieren. Bemerkenswert ist es jedoch, daß auch dieses Endstadium sich im Tierversuch als biologisch wirksam erwies. Tabelle 5 stellt die aus der Extinktion bei 4100 mm^{-1} ermittelten Prozente Ascorbinsäure den durch Titration erhaltenen Prozenten gegenüber. Beide Bestimmungen ergaben ein ähnlich rasches Absinken des Ascorbinsäuregehaltes der Lösung; mit abnehmender Ascorbinsäurekonzentration unterschieden

sich jedoch die Werte immer mehr von den spektrographischen: Nach dem Titrationsergebnis waren nach 3 Tagen noch 45% Ascorbinsäure vorhanden, während das Spektrogramm nur mehr 6% erkennen ließ. Erst nach 5 Tagen wurde das *Tillmans*sche Reagens nicht mehr reduziert.

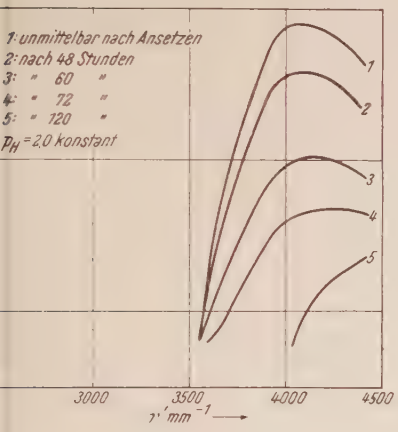


Abb. 5. Stabilisierung mit H_3PO_4.

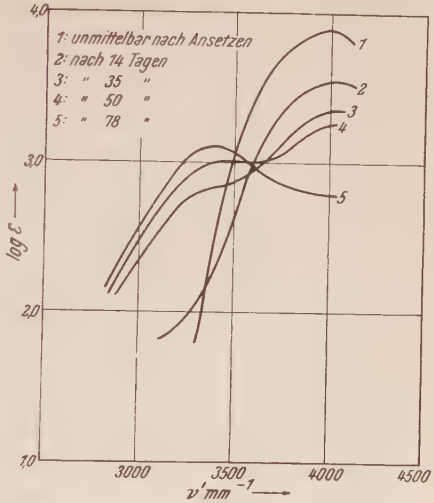


Abb. 6. Stabilisierung mit CNS'.

Tabelle 5.

Zeit	Hauptband bei 4100 mm^{-1}			% Ascorbinsäure titrimetrisch
	log ε_{max}	ε_{max}	% Ascorbinsäure	
0^h	3,90	7943	100	100
24^h	3,81	6457	81	
31^h	3,74	5500	69	73
40^h	3,67	4677	59	
48^h	3,58	3802	48	64
60^h	3,01	1023	13	
72^h	2,67	468	6	45
120^h	2,0	158	5	0

b) Stabilisierung mit Rhodanion.

Die stabilisierende Wirkung des CNS^--Ions hat schon *W. Halden*[11] untersucht. Infolge der Eigenabsorption des Rhodanions erwies es sich als notwendig, nur mit Lösungen zu arbeiten, deren Konzentration an NH_4CNS nicht größer als 0,1% war. Wie Tabelle 6 und Abb. 6 zeigen,

[11] *W. Halden, R. M. Czmiel* und *M. Weißenböck*, Wiener Chem.-Ztg. **43**, 58 (1942).

Tabelle 6.

Zeit in Tagen	Niederfrequentes Band $\nu'_{max} = 3350\ mm^{-1}$		Hauptband $\nu'_{max} = 4120\ mm^{-1}$		% Ascorbinsäure	% Ascorbinsäure (titrimetrisch)
	$\log \varepsilon_{max}$	ε_{max}	$\log \varepsilon_{max}$	ε_{max}		
0	—	—	3,88	7500	100	100
3	—	—	3,88	7500	100	93
8	—	—	3,78	6030	79	86
14	Erste Andeutung		3,56	3631	44	83
21	2,58	380	3,44	2754	31	44
27	2,68	479	3,41	2541	28	18
35	2,78	603	3,37	2320	25	0
41	2,83	676	3,30	1995	20	0
49	3,00	1000	3,25	1778	17	0
63	3,08	1202	3,08	1202	9	0
71	3,09	1230	3,00	1000	6	0
78	3,09	1230	2,78	603	0	0

liegt das Maximum des entstehenden niederfrequenten Bandes bei 3380 mm^{-1} wesentlich höher, als beispielsweise die Maxima der Endstadien von Ascorbinsäureoxydationen in Gegenwart von Kupfer oder durch den Luftsauerstoff. Daraus ist zu erkennen, daß sich hier die Ascorbinsäure nicht in einen einzigen anderen Stoff umgewandelt hat; es müssen mehrere Stoffe entstanden sein, deren Absorptionsmaximum etwa bei 3380 mm^{-1} liegt, die aber im Gebiet des Ascorbinsäuremaximums ebenfalls noch beträchtlich absorbieren. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Kurven der einzelnen Zwischenstadien keinen gemeinsamen Schnittpunkt besitzen, worauf später noch zurückzukommen sein wird.

Bei der Berechnung der Prozente Ascorbinsäure muß nunmehr die Eigenabsorption der Begleitstoffe berücksichtigt werden. Setzen wir die Absorption der Endstoffe rein rechnerisch summarisch gleich ε_2 und bezeichnen wir mit ε_1 den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten der reinen Ascorbinsäure, so setzt sich nach dem Absorptionsgesetz die Extinktion der Schichtdickeneinheit m jeweils additiv aus den Moduln m_1 und m_2 zusammen,

$$m = m_1 + m_2, \tag{1}$$

wobei jeweils gilt

$$m = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2. \tag{2}$$

Hier bedeutet c_1 die Konzentration an Ascorbinsäure in Molen/l, c_2 die Konzentration der Endstoffe in Molen/l. Ferner gilt

$$m = \varepsilon \cdot c, \tag{3}$$

wenn ε den aus den einzelnen Kurven erhaltenen jeweiligen gesamten molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten und c die Gesamt-

onzentration in Molen/l darstellt. Setzt man nun $c = c_1 + c_2$, so erbt sich durch Einsetzen von $c_2 = c - c_1$ in (2)

$$m = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c - \varepsilon_2 c_1. \tag{4}$$

Daraus berechnet sich c_1 zu:

$$c_1 = c \frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}. \tag{5}$$

Aus dieser Beziehung geht hervor, daß eine Bestimmung von c_1 nur möglich ist, wenn sich ε_1 und ε_2 wesentlich voneinander unterscheiden. In unserem Falle, in dem ε_2 um eine Zehnerpotenz kleiner ist als ε_1, kann die Formel (5) ohne weiteres angewandt werden. Für c wurde $\cdot 10^{-3}$ m/l, für ε_1 der Wert 7500 und für $\varepsilon_2 = 603$ eingesetzt. Tabelle 6 führt die auf diesem Wege berechneten c_1-Werte, umgerechnet auf Prozente, für die gemessenen Zwischenstadien an.

Die titrimetrisch gewonnenen Prozente ergaben im Vergleich damit ziemlich abweichende Resultate: Die Titrationen mit *Tillmans*-Reagens zeigen, wie aus Tabelle 6 ersichtlich, innerhalb der ersten 30 Tage eine wesentlich raschere Umwandlung der Ascorbinsäure an, als aus den Spektrogrammen hervorgeht. Die in diesem Versuchsstadium beobachteten Differenzen zwischen den mit beiden Methoden ermittelten Prozentwerten betrugen z. B. zwischen 15. und 20. Tag bis zu 40%. Nach 31 Tagen sank der titrimetrisch gefundene Prozentgehalt der Lösung auf 0% ab, während aus dem Absorptionsspektrum noch die Anwesenheit von nicht umgewandelter Ascorbinsäure hervorging und bis zum 71. Tag beobachtet werden konnte. In diesem Stadium (32. bis 79. Tag) wurde versucht, die mutmaßlich entstandene Dehydroascorbinsäure durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff wieder in Ascorbinsäure zu verwandeln, jedoch konnte auch hierdurch titrimetrisch keine Ascorbinsäure gefunden werden. Die Versuchslösung wurde nun zu biologischen Tierversuchen verwendet, wobei sich eindeutig antiskorbutische Wirksamkeit zeigte.

c) Stabilisierung mit der wäßrigen Ausschüttelung eines petrolätherischen Extraktes aus Hafermehl.

Wie schon aus einigen Arbeiten bekannt ist, enthalten viele Naturstoffe und tierische Organismen bisher noch wenig bekannte Substanzen, die eine ausgesprochen stabilisierende Wirkung auf Vitamin C ausüben. So stellten *de Caro* und *Giani*[12] einen Oxydationsschutz in tierischen Geweben (Leber, Niere, Skelettmuskel, Blutserum usw.) fest, den sie auf geringe Mengen von Glucon und Glutathion zurückführten. *Griebel* und *Heß*[13] fanden eine Erhöhung der Haltbarkeit der Ascorbinsäure durch Zucker in hohen Konzentrationen und durch Zusatz von Honig. Nach *Sinowjew* und *Besspalova*[14] sind auch im Hafer Stoffe enthalten,

[12] *L. de Caro* und *M. Giani*, Z. physik. Chem. **228**, 13 (1934).
[13] *C. Griebel* und *G. Heß*, Chem. Zbl. **1941 I**, 295.
[14] *Sinowjew* und *Besspalova*, Chem. Zbl. **1941 I**, 1754.

die als wirksame Antioxydantien in Nahrungsmitteln eine Schutzwirkung auf Ascorbinsäure ausüben. Wir versuchten nun, durch Extraktion mit Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Aceton und Petroläther aus Hafermehl einen Auszug zu erhalten, der stabilisierende Eigenschaften besitzen, aber auch in optisch klarer Form zur spektrographischen Aufnahme vorliegen sollte. Beide Anforderungen wurden nur von einer wäßrigen Ausschüttelung eines petrolätherischen Extraktes erfüllt.

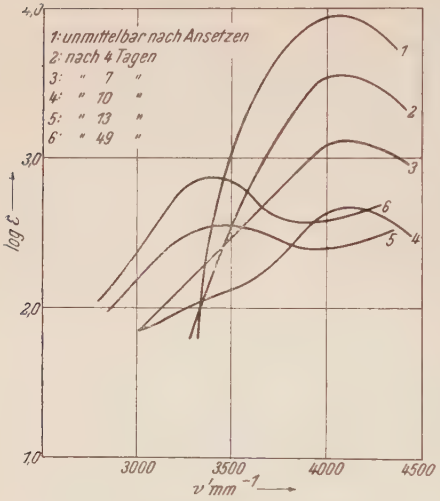


Abb. 7. Stabilisierung mit Haferextrakt.

Der Reaktionsverlauf glich dem vorhergehenden mit Ammonrhodanid: Die Absorption der Ascorbinsäure ließ infolge mitabsorbierender Begleitstoffe ein etwas flacheres Band von 3300 mm^{-1} an erkennen, das Maximum lag jedoch unverändert bei 4120 mm^{-1}. In raschem Abfall nahm der Ascorbinsäuregehalt bis zum 10. Tag auf 5% ab, nachdem bereits nach 7 Tagen eine Vorbande aufgetreten war. Nach 12 Tagen verschwand das Maximum bei 4100 mm^{-1} vollständig, und es trat ein ausgeprägtes Maximum bei 3390 mm^{-1} auf, das nach 49 Tagen seinen höchsten Wert von $\log \varepsilon = 2{,}890$ erreichte (Tabelle 7, Abb. 7). Beim Vergleich der in

Tabelle 7.

Zeit in Tagen	Niederfrequentes Band $\nu'_{max} = 3390\ mm^{-1}$		Hauptband $\nu'_{max} = 4100\ mm^{-1}$		% Ascorbinsäure	% Ascorbinsäure (titrimetrisch)
	$\log \varepsilon_{max}$	ε_{max}	$\log \varepsilon_{max}$	ε_{max}		
0	—	—	3,95	8913	100	100
4	—	—	3,55	3548	39	87
7	Erste Andeutung		3,11	1288	12	3
10	2,08	120	2,68	479	5	0
13	2,55	355	2,39	246	5	
15	2,61	407	2,42	260	5	
20	2,71	507	2,48	302	5	
24	2 79	617	2,51	320	5	
27	1,84	—	2,57	372	5	
31	2,86	716	2,58	380	5	
37	2,87	741	2,60	398	5	
49	2,89	776	2,60	398	5	
70	2,90	795	2,60	398	5	

en Abb. 6 und 7 dargestellten Kurven fällt ganz offensichtlich eine hnlichkeit zwischen den beiden Reaktionen auf: In beiden Fällen weist as Fehlen eines gemeinsamen Kurvenschnittpunktes ebenso wie die ast gleichgroße Endabsorption im entstandenen niederfrequenten Band ei 3380 mm^{-1} ($\log \varepsilon \sim 3{,}0$, also rund dreimal so hoch als bei einer Oxydation durch Luftsauerstoff, Wasserstoffperoxyd, in Gegenwart on Cu^{++} oder auf elektrochemischem Wege) darauf hin, daß sich bei eiden Reaktionen der Absorption der Triketoform noch eine weitere bsorption überlagert; die außerdem praktisch identische Wellenzahl er beiden Endmaxima deutet darauf hin, daß auch die stabilisierende Virkung von Haferextrakten auf die Gegenwart einer reduzierenden chwefelverbindung zurückzuführen ist. — Die folgende Übersicht zeigt, aß in einem wäßrigen Auszug, wie er für die geschilderte Stabilisierung erwendet wurde, in der Tat schwefelhaltige Eiweißbestandteile mit eduzierender Wirkung, wie Cystin, zugegen sein können.

Nach *Csonka*[15] beträgt der Anteil an lebenswichtigen Aminosäuren n einer Hafersorte („Richland"):

Arginin	0,248%	Lysin	0,206%
Cystin	0,075%	Tryptophan	0,030%
Histidin	0,075%	Tyrosin	1,38%

Die Auswertung der Absorptionskurven auf Prozente Ascorbinsäure rfolgte wieder nach der auf S. 79 entwickelten Formel. Aus Tabelle 7 ntnimmt man, daß die Autoxydation viel rascher vor sich geht als beim mmonrhodanid. Im Vergleich mit den spektrographischen Werten assen die titrimetrischen einen praktisch konformen Reaktionsverlauf rkennen. Der biologische Tierversuch, der mit der Untersuchungslösung ach 70 Tagen angestellt wurde, ergab eindeutig das Vorhandensein on Vitamin C.

d) Stabilisierung mit Metaphosphorsäure.

Als wirksamster Stabilisator erwies sich nun Metaphosphorsäure, eren Schutzwirkung auf Ascorbinsäure erstmalig von *Fujita* und *bihara*[16] erkannt worden ist.

Aus einer Reihe von Vorversuchen ergab sich eine Konzentration on 1% Metaphosphorsäure als günstigste. Die Konzentration an scorbinsäure wurde wie stets zu 10^{-3} Molen/l gewählt.

Die spektrographische Aufnahme von Ascorbinsäurelösung mit ugesetzter Metaphosphorsäure ergab am 1. Tag die gewohnte Bande

[15] *F. A. Csonka*, Cereal Chem. **18**, 523 (1941).
[16] *A. Fujita* und *Ebihara*, Biochem. Z. **290**, 172 (1936).

bei 4100 mm^{-1} (Abb. 8). Das Spektrum blieb nun 9 Tage lang praktisch unverändert, dann trat eine immer stärker werdende Bande bei 3300 mm^{-1} auf, während das Band bei 4100 mm^{-1} ständig absank. Nach 59 Tagen war in der Lösung auf spektrographischem Wege keine Ascorbinsäure mehr feststellbar; gleichzeitig erreichte auch die Vorbande bei 3380 mm^{-1} ihren höchsten Wert mit $\log \varepsilon = 2{,}670$. Abb. 8 zeigt aber außerdem einen relativ sehr genauen gemeinsamen Schnittpunkt, der den verschiedenen Stadien entsprechenden Absorptionskurven. Dieser Effekt, der hier mit einer bei einem so labilen Stoff wie Ascorbinsäure bemerkenswerten Schärfe zu beobachten ist, läßt sich nun folgendermaßen interpretieren:

Mißt man ganz allgemein von zwei Komponenten A und B das Lösungsspektrum (molarer dekadischer Extinktionskoeffizient ε als Funktion von λ, Konzentration c_0 in Molen/l innerhalb des Gültigkeitsbereiches des *Lambert-Beer*schen Gesetzes) und findet man, daß beide Extinktionskurven sich bei der Wellenlänge λ schneiden, so gilt für diese Wellenlänge

$$\varepsilon_{A_\lambda} = \varepsilon_{B_\lambda} = \varepsilon_\lambda . \tag{1}$$

Bestimmt man nunmehr die Absorptionskurve von beliebigen Mischungen A, B, wobei die Gesamtkonzentration stets konstant gehalten werde,

$$c_A + c_B = c_0, \tag{2}$$

indem zunächst der Modul $m \left(= \frac{E}{d}\right)$ als Funktion der Wellenlänge gemessen wird, so setzt sich nach dem Absorptionsgesetz der Modul bei jeder Wellenlänge additiv zusammen zu

$$m = m_A + m_B = \varepsilon_A \cdot c_A + \varepsilon_B \cdot c_B. \tag{3}$$

Für die Schnittpunktwellenlänge λ muß dann nach (1) und (2) m_λ konstant sein, d. h. daß alle Modulkurven einen gemeinsamen Schnittpunkt besitzen werden. Dividiert man den Modul durch die stets konstante Gesamtkonzentration c_0, also

$$\frac{m}{c_A + c_B} = \varepsilon_A \cdot \frac{c_A}{c_A + c_B} + \varepsilon_B \frac{c_B}{c_A + c_B}, \tag{4}$$

so erhält man die Extinktionskurve (ε als Funktion von λ) und ersieht sofort, daß sich bei jeder Wellenlänge der erhaltene Extinktionskoeffizient einer Mischung zusammensetzt aus Bruchteilen von ε_A und ε_B, deren Größe durch den betreffenden Molenbruch gegeben ist. Man erkennt aus (4), daß auch die Extinktionskurven aller Mischungen einen gemeinsamen Schnittpunkt bei der Schnittpunktswellenlänge der Kurven der reinen Komponenten haben werden und daß der Extinktionskoeffizient dieses Schnittpunktes stets ε_λ betragen wird; ferner, daß die Extinktions-

oeffizienten der Mischungen bei den Wellenlängen der Maxima der einen Komponenten unmittelbar den im Gemisch vorhandenen Bruchteil der betreffenden Komponente angeben, unter der Voraussetzung, daß die Absorption jeder Komponente im Maximumsgebiet der anderen praktisch zu vernachlässigen ist (weniger als 5% beträgt).

Nunmehr erkennen wir aus der Abb. 8, daß der geschilderte Sachverhalt hier offenbar gegeben ist. Wiewohl die Extinktionskurve der reinen Triketoform noch nicht vorliegt,[17] zeigen doch der recht genaue Schnittpunkt der Kurven ebenso wie die im ersten Stadium der Umwandlung befriedigende Übereinstimmung der aus den Spektren sowie aus Titrationen ermittelten Prozentgehalte an, *daß sich hier die Ascorbinsäure tatsächlich quantitativ und, ohne einen Zwischenkörper zu bilden, in einen einzigen Stoff umwandelt.*

Außer den im I. Teil näher ausgeführten Hinweisen erlauben vor allem die von *Henri*[18] gemessenen Spektren verschiedener Carbonylverbindungen, das entstandene Maximum bei 3380 mm^{-1} einem System von drei miteinander konjugierten CO-Chromophoren zuzuordnen (Tabelle 8). Man erkennt den Einfluß der steigenden Konjugation in einer Rotverschiebung und gleichzeitigen, in erster Näherung proportionalen Extinktionserhöhung, während eine Erhöhung der Zahl an isolierten CO-Gruppen keine wesentliche Verschiebung, sondern lediglich wesentlich verstärkte Absorptionsintensität bewirkt. Die Messung *Henrys* gibt auch einen Anhaltspunkt für die Größe von log ε_{max} der oxydierten

Tabelle 8.

Nummer	Substanz	ν'_{max} mm^{-1}	log ε_{max}	ε_{max}
I	$CH_3—C(=O)—CH_3$	3697	1,2	15,8
II	$CH_3—C(=O)—C(=O)—CH_3$	3493	1,45	28
III	$CH_3—C(=O)—C(=O)—C(=O)—O—C_2H_5$	3453	1,73	54,2
IV	$CH_3—C(=O)—CH_2—CH_2—C(=O)—CH_3$	3693	2,09	124

[17] Es darf hier darauf verwiesen werden, daß diesbezügliche Untersuchungen — in präparativer Hinsicht in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* — bereits im Gange sind.

[18] *J. Bielecky* und *V. Henri*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1712 (1914).

Ascorbinsäure, die gegenüber der Absorption von III (in alkoholischer Lösung) rund siebenmal so stark absorbiert. Eine quantitative Deutung dieses beträchtlichen Unterschiedes steht zur Zeit noch aus.

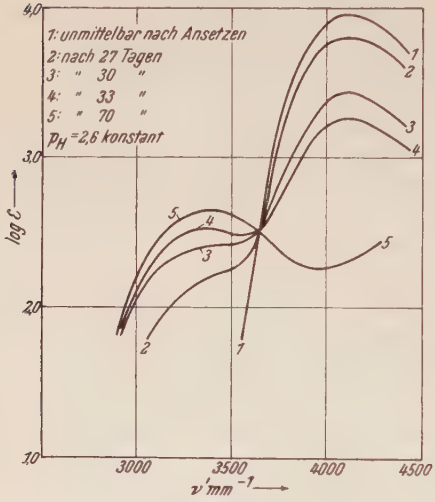


Abb. 8. Stabilisierung mit HPO_3 (vgl. Tabelle 9).

Wie Tabelle 9 zeigt, ergänzen sich die Prozente Ascorbinsäure, die aus den bei 4120 mm^{-1} gemessenen Extinktionswerten errechnet wurden, mit den Prozenten der oxydierten Form im allgemeinen innerhalb der Fehlergrenze von 10% auf 100%.

Der Titrationsverlauf ergab folgendes Bild: Nach den Prozentwerten, die sich aus den Titrationen ergaben, blieb die Ascorbinsäure 5 Tage lang unverändert erhalten, dann verringerte sich der Gehalt bis zum 31. Tag annähernd gleichsinnig wie bei den spektrographischen Befunden, sank aber dann rasch auf 0% ab, während das Absorptionsspektrum noch einwandfrei die Anwesenheit von Ascorbinsäure und erhebliche Mengen der Triketoverbindung anzeigte. Als Kriterium wurde wiederum der biologische Tierversuch herangezogen. Nach 35 bis 60 Tagen der Lösung entnommene Proben ergaben einwandfreie antiskorbutische

Tabelle 9.

Tage	Niederfrequentes Band $\nu' = 3380$ mm $^{-1}$		% Dehydroascorbinsäure	Hauptband $\nu' = 4120$ mm^{-1}		% Ascorbinsäure	% Ascorbinsäure (titrimetrisch)
	$\log \varepsilon_{max}$	ε_{max}		$\log \varepsilon_{max}$	ε_{max}		
0	—	—	—	3,96	9120	100	100
2	—	—	—	3,95	8913	98	100
7	—	—	—	3,95	8913	98	91
12	—	—	—	3,90	7943	87	78
16	—	—	—	3,82	6531	72	—
21	1,86	72,4	15	3,95	8913	98	—
27	2,18	151	32	3,80	6383	70	—
29	2,40	251	54	3,50	3170	32	40
33	2,53	342	73	3,27	1850	20	0
36	2,55	355	76	3,20	1585	17	0
38	2,61	407	87	3,08	1216	13	0
53	2,65	447	95	3,17	1479	16	0
66	2,67	468	100	2,48	298	3	0
70	2,67	468	100	2,30	199	2	0

Effekte; außer der charakteristischen Gewichtszunahme konnte in Leber, Niere und anderen Organen der sezierten Tiere Ascorbinsäure nachgewiesen werden.

Dieses Ergebnis zeigt, daß die hier allein anwesende oxydierte Form der Ascorbinsäure mit dem der Triketostruktur zugeordneten Maximum bei 3380 mm^{-1} biologisch reversibel ist. Daraus darf sowohl im vorliegenden Fall, als auch bei den biologisch gleichfalls wirksamen Endprodukten der durch CNS^- und Haferextrakt stabilisierten Autoxydation von l-Ascorbinsäure ebenso wie bei der elektrochemisch erhaltenen Triketoform (I. Teil) ein ungeöffneter Laktonring angenommen werden.

Hiermit erscheint die Existenz einer reversibel oxydierten Form von Ascorbinsäure der Konstitution (I) ausreichend belegt. Nach dem Ergebnis des Tierversuches mit der mit H_3PO_4 stabilisierten Lösung erscheint es durchaus möglich, daß dies nicht die einzige reversibel oxydierte Form der Ascorbinsäure darstellt und daß etwa eine im untersuchten Spektralbereich praktisch nicht absorbierende hydratisierte Form (vgl. hierzu die Arbeit von *Ghosh* und *Rhakshit*[19]) gleichfalls reversibel ist. Der Begriff „Dehydroascorbinsäure" ist demnach nicht so streng im Sinne von *Ghosh* und *Rhakshit* zu fassen und lediglich auf eine nicht absorbierende und daher als hydratisiert angenommene Ascorbinsäure zu beziehen; die vorstehenden Untersuchungen ergeben vielmehr, daß auch eine ganz charakteristisch absorbierende Dehydroascorbinsäure existiert.

3. Biologische Testbestimmungen.

Im folgenden seien noch auszugsweise die Ergebnisse der biologischen Tierversuche wiedergegeben. Die biologischen Bestimmungen wurden ebenso wie sämtliche in dieser Arbeit erwähnten Titrationsanalysen von Frau Dr. *Renate M. Czmiel* durchgeführt, der wir an dieser Stelle für ihre tatkräftige Unterstützung und wertvolle Mitarbeit bestens danken möchten.

Als Versuchstiere wurden ausschließlich Meerschweinchen verwendet. Die quantitative Bestimmung der Ascorbinsäure in den verschiedenen Organen der sezierten Versuchstiere wurden durch Titrationen mit Dichlorphenolindophenol nach *Tillmans* mit der bei Bestimmungen an biologischem Material üblichen Methodik[20] durchgeführt. Den Absolutwerten dieser Messungen kommt nun im besonderen nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen gewiß eine ziemliche Unsicherheit zu; doch erscheinen hier in erster Linie die relativen Unterschiede maßgebend, die die biologische Wirksamkeit der verfütterten Lösungen in überzeugender Weise belegen. Aus Tabelle 10 ersieht man außerdem den eindeutigen Vorrang von Hypophyse und besonders Nebenniere im Hinblick auf die Fähigkeit, Ascorbinsäure zu speichern. Wie Tabelle 11 zeigt, ist dies auch nach den Angaben der einschlägigen Literatur[21] beim gesunden Tier der Fall.

[19] *J. C. Ghosh* und *P. C. Rhakshit*, Biochem. Z. **299**, 401 (1938).

[20] *C. Bomskow*, Methodik der Vitaminforschung. Leipzig: Verlag G. Thieme. 1935.

[21] *A. Giroud*, L'acide ascorbique dans la cellule et les Tissus, Protoplasma-Monographie, Bd. XVI. Berlin: Verlag Bornträger. 1932.

Tabelle 10.

Tier I	Tier II	Tier III	Tier IV	Tier V	
Gewichte der Tiere in Grammen					
400	380	380	420	420	Grundgewichte
166	146	300	180	176	Ende der 14tägigen Mangeldiät (bei III achttägig)
397	330	350	200	—	
22 Tage	37 Tage	14 Tage	16 Tage	—	Nach Verfütterung d. Versuchslösungen
Normales Aussehen			Unter schweren Skorbuterscheinungen eingegangen		
Milligramm-Prozente Ascorbinsäure					
Gehirn	4,9	4,0	—	5,3	2,0
Hypophyse	45,8	91,0	76,4	0,0	0,0
Niere	7,8	9,0	10,0	2,5	0,1
Nebenniere.	35,2	19,0	71,3	15,5	3,0
Leber	12,7	15,0	14,3	4,9	2,0
Darm	14,0	8,4	—	2,8	0,0

Versuche mit der mit Metaphosphorsäure stabilisierten Ascorbinsäurelösung (1% HPO_3, 10^{-3} Mole Ascorbinsäure 1 l, s. S. 81).

35 Tage nach dem Ansetzen der Lösung wurden je 5 ccm entnommen und an die Tiere I und II verfüttert. Die Lösung zeigte in diesem Stadium etwa das in Abb. 8 mit 4 bezifferte Absorptionsspektrum, demzufolge noch rund 20% der Ausgangsmenge als l-Ascorbinsäure und 80% Dehydroascorbinsäure vorhanden waren, während die Titration mit *Tillmans*-Reagens 0% Ascorbinsäure ergeben hatte. Dies wurde 3 bzw. 5 Wochen lang fortgesetzt, so daß die dargebotene Lösung praktisch ausschließlich die Triketoform enthielt.

Tabelle 11.

	mg-% Ascorbinsäure
Gehirn	15,7
Hypophyse ...	138,5
Niere	11,0
Nebenniere ...	120,4
Leber	28,6

Versuche mit dem wäßrigen Auszug eines petrolätherischen Extraktes von Hafermehl (s. S. 79).

Diese Lösung wurde 70 Tage nach dem Ansetzen, also zu einem Zeitpunkt, als die Titration 0% Ascorbinsäure, das Absorptionsspektrum das Endstadium des Triketomaximums ergab, in gleicher Dosierung durch 2 Wochen an Tier III verfüttert. Auch mit der mit Orthophosphorsäure und Ammonrhodanid stabilisierten Ascorbinsäurelösung (vgl. S. 76 und 77) wurden ganz ähnliche Effekte beobachtet. Schließlich gibt Tabelle 10 in den beiden letzten Spalten noch Versuche wieder, die mit Tieren (IV und V)

ngestellt wurden, die nach Beendigung der Mangeldiät lediglich mit einer scorbinsäurefreien Phosphatnährlösung gefüttert bzw. auf Mangelkost elassen wurden.

4. Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die absorptionsspektrographische Untersuchung der Autoxydation on Ascorbinsäure unter verschiedenen Bedingungen ergibt erstmalig ie Erkenntnis, daß die beschleunigte ebenso wie die verzögerte Autoxyation in wäßriger Lösung keineswegs stets gleichartig verläuft. Abesehen von den katalysierenden oder stabilisierenden Effekten der erschiedenen Zusätze zeigte es sich, daß die Autoxydation teils zu iner Umwandlung des Ascorbinsäuremoleküls in unterhalb 4500 mm^{-1} icht mehr selektiv absorbierende Stoffe führt (bei Gegenwart von Fe^{++}-Ion, Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, Gegenwart von Orthohosphorsäure); teils führt sie aber, ganz unabhängig davon, ob die Reaktion beschleunigt oder verzögert abläuft, zur Ausbildung einer harakteristischen Vorbande, die mit Sicherheit einem System von drei niteinander konjugierten CO-Gruppen zugeordnet werden konnte. Verbindungen mit dieser Gruppierung können entweder als einziges Oxydationsprodukt entstehen (bei Anwesenheit von Metaphosphorsäure) oder sie entstehen neben anderen gleichfalls absorbierenden Stoffen z. B. bei Gegenwart von Cu^{++}-Ion, Rhodanion sowie eines pflanzlichen Extrakts). Die folgende Tabelle 12 veranschaulicht die bemerkenswerte

Tabelle 12.

Ascorbinsäure oxydiert	Absorptionsband des Oxydationsproduktes		
	ν'_{max} mm^{-1}	$\log \varepsilon_{max}$	
mit p-Benzochinon	3300	—	vgl. I. Teil
„ H_2O_2	3370	2,58	vgl. I. Teil
elektrochemisch in salzsaurer Lösung	3150	2,56	vgl. I. Teil
durch Luftsauerstoff	3370	2,59	
in Gegenwart von Cu^{++}	3300	2,40	
„ „ CNS'	3380	3,09	Anwesenheit
„ „ Haferextrakt	3390	2,89	mitabsorb.
„ „ HPO_3	3380	2,67	Begleitstoffe!

Übereinstimmung der spektralen Daten dieser Oxydationsprodukte. im Falle der elektrochemischen Oxydation und der durch HPO_3, CNS^- nd Haferextrakt stabilisierten Autoxydation kann das Vorliegen einer eversiblen Dehydroascorbinsäure der Konstitution I aller Wahrcheinlichkeit nach als erwiesen angesehen werden.

Außer grundsätzlich neuen Aufschlüssen über Zwischen- und Endrodukte bei den verschiedenen Oxydationen ermöglicht das Ultraviolett-

spektrum eine quantitative Verfolgung des Reaktionsverlaufes. Aus diesen Messungen geht hervor, daß Cu^{++}-Ion den stärksten katalytischen Effekt zeigt, während die katalytische Wirkung der anderen Faktoren in der Reihenfolge: ultraviolettes Licht, Fe^{+++}-Ion, Luftsauerstoff abnimmt. Die Wirkung der untersuchten Stabilisatoren nimmt in der Reihenfolge: HPO_3, NH_4, CNS, Haferextrakt, H_3PO_4 ab.

Die Konzentrationsbestimmungen mit *Tillmans*-Reagens wiesen im allgemeinen einen ähnlichen Verlauf wie die spektrographischen Messungen auf; die einzelnen Werte stimmten jedoch keineswegs mit den spektrographischen überein, worauf auch z. B. *Sosa*[22] hingewiesen hat. Vor allem sprach das *Tillmans*sche Reagens bei geringen Konzentrationen meist nicht mehr an, während im Spektrum noch merkliche Mengen von Ascorbinsäure gefunden wurden, wie auch die Tierversuche zeigten. Abgesehen von der für Ascorbinsäure unspezifischen Reaktion ergibt die Titration mit dem *Tillmans*schen Reagens durch den oft nur sehr unscharf zu beobachtenden Farbumschlag allgemein unsichere und bei geringen Ascorbinsäurekonzentrationen überhaupt keine reproduzierbaren Resultate. Dagegen ermöglicht die objektive absorptionsspektrographische Methodik zuverlässigere und auch wesentlich empfindlichere Messungen: durch die Möglichkeit, den für Ascorbinsäure spezifischen Übergang von Ascorbinsäure in die bei 3300 mm^{-1} absorbierende, reversibel oxydierte Form quantitativ zu erfassen, gestattet die spektrographische Methodik die Entwicklung eines exakten quantitativen, vor allem aber auch weitgehendst spezifischen Verfahrens. Hierbei ist die Anwendbarkeit auch bei gefärbten Medien ebenso ein erheblicher Vorteil, wie der Umstand, daß bei einem solchen Verfahren eine etwaige vorzeitige teilweise Oxydation durch den Sauerstoff der Luft während der Bestimmung ohne praktischen Einfluß bleiben wird. Über die Methodik selbst soll an anderer Stelle noch ausführlich berichtet werden.

Ich möchte nun vor allem Herrn Prof. Dr. *W. Halden*, der die Leitung des biochemischen Anteils dieser Arbeit innehatte, meinen herzlichen Dank zum Ausdruck bringen sowohl für viele wertvolle Anregungen als auch für die stets hilfsbereite Unterstützung mit Literatur und Substanzen, wodurch die Durchführung vieler wesentlicher Versuche oft überhaupt erst ermöglicht wurde. Ferner bin ich zu Dank verpflichtet Herrn Prof. Dr. *A. Pischinger* für die Leitung der biologischen Tierversuche sowie Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* für beratende Diskussionen und das unseren Untersuchungen entgegengebrachte lebhafte Interesse.

[22] *A. Sosa* und *C. Sosa-Bourdouil*, Bull. Soc. Chim. biol. **25**, 146 (1943).

Zur Kenntnis des Na_2S in wäßriger Lösung.

I. Mitteilung: Dichte und Löslichkeit.

Von

N. Konopik und **G. Schütz.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 31. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1948.)

In den gebräuchlichen Tabellenwerken findet man für die Dichte von Na_2S-Lösungen Angaben, die auf eine einzige Literaturstelle zurückgehen.[1] Es lag zunächst keine Ursache vor, die zwar alte, jedoch aus *F. Kohlrauschs* Laboratorium stammende Arbeit anzuzweifeln; lediglich der Befund, daß sich bei 18° C etwa 220 g Na_2S wasserfrei/L lösen sollten, stimmte mit unserem für 20° C gefundenen Wert von nur 198 g/L nicht überein.

Eigene Dichtemessungen nach einer bei *Purdon* und *Slater*[2] beschriebenen Methode mit gut gereinigten Präparaten sowie Gehaltsbestimmungen ergaben, daß die Tabellenwerte — die Dichte sollte mindestens auf ein Promille genau sein — im Mittel um *2% zu hoch* waren. Zur Klärung dieser großen Diskrepanz nahmen wir Einsicht in die Originalarbeit, wobei der Einfachheit halber die betreffende Stelle hier wiedergegeben sei:

. . . „Zur Herstellung der Na_2S-Lösungen wurde ein Präparat der Firma *Merck*-Darmstadt verwendet. Es waren *hellbraune* Kristalle, die eine *gelbe* Lösung ergaben und hierbei einen ziemlichen *Bodensatz* abschieden (Kohle?). Ohne Rücksicht auf den Wassergehalt der Kristalle wurden nach dem Abfiltrieren Lösungen von *30 bis 50 Gew.-%* hergestellt. Dieselben wurden dann weiter verdünnt und ihr Gehalt an Na_2S durch Bestimmung des *Na-Gehaltes* ermittelt. Das spezifische Gewicht wurde teilweise mit dem Pyknometer und anderenteils mittels *Mohr*scher Waage bestimmt." . . .

Dazu ist zu bemerken, daß reinstes $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ in *farblosen, durch-*

[1] *O. Bock*, Ann. Physik Chem. **30**, 631 (1887).

[2] *F. F. Purdon, V. W. Slater*, Aqueous Solution and the Phase Diagram, S. 68. London. 1946.

sichtigen Kristallen anfällt und sich in Wasser *vollkommen* und *farblos* auflöst. Wer je mit Na_2S gearbeitet hat, weiß allerdings, daß die reine Verbindung äußerst schwer herzustellen, d. h. dementsprechend unbeständig ist. Es handelt sich dabei um verschiedene Reaktionen: CO_2 führt zur Bildung von Carbonat; Oxydation führt teils zu Polysulfid,

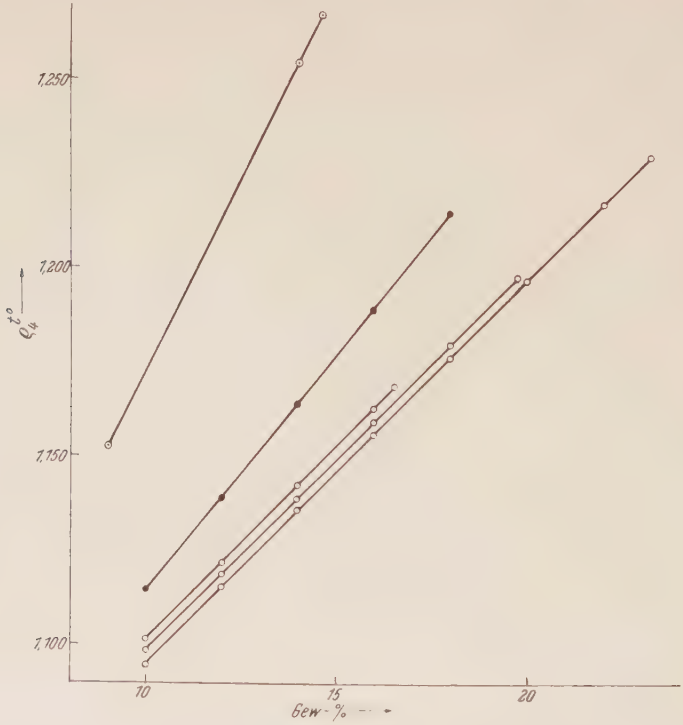


Abb. 1: Dichte ϱ_4^t von Na_2S-Lösungen in Abhängigkeit von Gew.-% wasserfreie Substanz.
⊙ Na_2S_5 20° C;
● *Bock*'s Werte, 18° C;
○ eigene Messungen bei 20.30 und 40° C.

teils weiter zu Thiosulfat und Sulfat; nach längerer Zeit wandelt sich auch das Polysulfid in Thiosulfat um (technische Laugen scheinen selten Polysulfid zu enthalten!). Festes wasserfreies Na_2S wird durch die ersten gebildeten Schichten der stabilen Zersetzungsprodukte vor weiterem Zerfall geschützt. Die Färbung der technischen Präparate rührt weniger von Polysulfid (s. oben) als von ihrem Gehalt an Eisen her, das sich nach dem Lösen allmählich als schwarzer FeS-Schlamm absetzt. Nach dem Gesagten ist es völlig unzulässig, den Gehalt an Na_2S aus dem Na-Gehalt zu ermitteln. Diese Methode darf nur angewendet werden, wenn das Präparat einwandfrei rein ist.

Wir sind von reinstem $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ ausgegangen, das in dem Meßgefäß nochmals (alles unter gereinigtem Stickstoff!) umkristallisiert und von der Mutterlauge befreit wurde. Solche Na_2S-Lösungen geben mit Säure nur schwache Opaleszenz (Spuren von Thiosulfat und Polysulfid) und keine Reaktion auf Sulfat und Carbonat. Es wurde deshalb der Gehalt an Na_2S durch Kochen mit gestellter Säure unter Rücktitration des unverbrauchten Anteils ermittelt. Kontrolltitrationen des $S^{=}$-Gehaltes mit Jod und Thiosulfat ergaben in der Regel um zirka 1 bis 2% tiefere Werte.

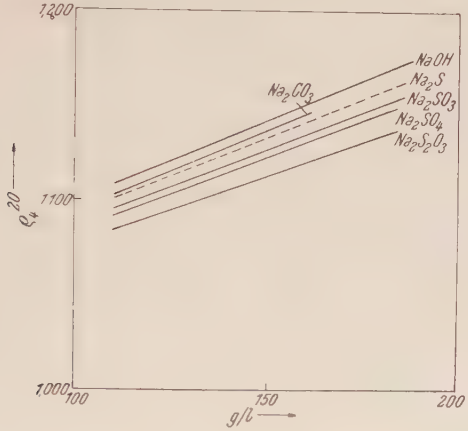


Abb. 2: Dichte ϱ_4^{20} von Na_2S-Lösungen und möglichen Verunreinigungen in Abhängigkeit von wasserfreie Substanz/L (Na_2SO_3 ist bei 19° C gemessen). Die Werte sind den ICT entnommen.

Da man es in der Praxis immer nur mit verunreinigten Lösungen zu tun haben wird, haben wir auf letzte Reinigung verzichtet.

Abb. 1 enthält die Dichten, aufgetragen gegen die Gew.-% Na_2S. Die mittlere Kurve gibt *Bocks* Werte,[1] die untere Kurvenschar unsere Meßwerte bei 20, 30 und 40° C wieder. Jede unserer Kurven endigt in Sättigungswert. Die Tabelle 1 (S. 92) gibt die Dichtewerte bei runden Konzentrationen an; der letzte Wert entspricht der Sättigung.

Zur Berechnung der Gew.-% Na_2S aus den Dichtewerten für die frei gemessenen Kurven ergeben sich in diesem Bereich folgende Gleichungen:

$$20° \text{ C: } y = -98{,}24 + 98{,}28 \cdot x, \quad y = \text{Gew.-\%},$$
$$30° \text{ C: } \quad = -98{,}73 + 99{,}01 \cdot x, \quad x = \text{Dichte},$$
$$40° \text{ C: } \quad = -98{,}40 + 99{,}01 \cdot x.$$

Der *Temperaturkoeffizient* der Dichte beträgt in dem untersuchten Bereich im Mittel *0,34 Promille* je Grad.

Um die Verunreinigung des *Bocks*chen Präparates abschätzen zu

Tabelle 1.

Gew.-%	ϱ_4^{20}	ϱ_4^{30}	ϱ_4^{40}
10	1,1014	1,0982	1,0949
12	1,1217	1,1184	1,1151
14	1,1420	1,1386	1,1352
16	1,1624	1,1588	1,1554
16,57	1,1682	—	—
18	—	1,1790	1,1756
19,80	—	1,1972	—
20	—	—	1,1958
22	—	—	1,2161
23,25	—	—	1,2287

können, wurde Schwefel in einer etwa 14,6%igen Na_2S-Lösung bis zur Formel Na_2S_5 gelöst und die Dichte bei verschiedenen Verdünnungen und 20° C bestimmt (Abb. 1, obere Kurve). Hierbei zeigt sich, daß die Dichte eine sehr empfindliche Funktion der zugesetzten Menge Schwefel ist, so daß man daran denken könnte, in Abb. 1 als zweite Ordinate den Gehalt an Schwefel aufzutragen und diesen bei Kenntnis der Dichte und des Na_2S-Gehaltes graphisch zu ermitteln.

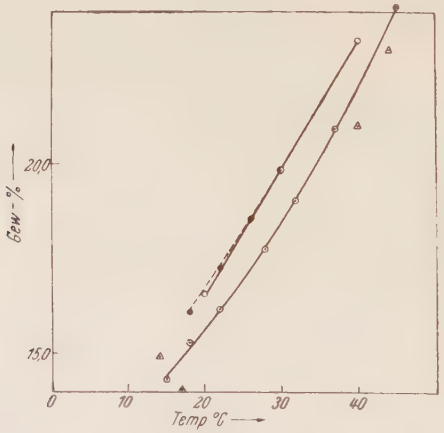


Abb. 3: Löslichkeit von Na_2S (Gew.-% wasserfreie Substanz) in Abhängigkeit von der Temperatur in °C.
⊙ Parravano.
△ Sanfourche.
● Grube.
○ Eigene Messungen.

Aus Dichten technischer Präparate lassen sich mit Hilfe unserer Gleichungen auch bei Vorliegen der üblichen Verunreinigungen brauchbare Gehaltsangaben ableiten, da — wie Abb. 2 zeigt — die Dichtekurven

der Verunreinigungen alle in der Nähe der von Na_2S liegen und sich teilweise kompensieren.

Es erscheint zweckmäßig, an dieser Stelle auch die *Löslichkeitswerte* von Na_2S in Wasser bei verschiedenen Temperaturen klarzustellen. Zum Vergleich liegen hierfür drei Zitate vor.[3] *Unsere* Messungen wurden bei 20, 30 und 40° C durchgeführt. Eine Gegenüberstellung alter und neuer Meßergebnisse gibt Abb. 3. Es sind die Gew.-% wasserfreies Na_2S gegen die Temperatur in ° C aufgetragen.

Die Werte von *Grube* stimmen mit unseren recht gut überein, die anderen differieren um etwa *6 bis 8%*. Die Angaben von *Sanfourche* fallen heraus. — Die Gründe, warum die Gehaltsbestimmung schwierig ist, sind bereits im ersten Abschnitt gesagt worden. Wir schätzen unsere Fehlergrenze auf $\pm 1\%$. Weiter wird man allerdings kaum oder nur mit großen Schwierigkeiten kommen.

Zusammenfassung.

Die Dichten von mehr als 10%igen Na_2S-Lösungen sowie die Löslichkeiten von $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ wurden bei 20, 30 und 40° C bestimmt.

---

[3] *N. Parravano, M. Fornaini*, Gazz. chim. Ital. **37**, II, 521 (1906). — *A. Sanfourche, A. M. Liebaut*, Bull. Soc. chim. France (4) **31**, 966 (1922). — *O. Grube*, Diplomarbeit. Braunschweig. 1926.

Über Brechwurzelalkaloide.

IV. Mitteilung: Die Konstitution des Emetins.*[1]

Von

M. Pailer und **K. Porschinski.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1948.)

Unsere vorangegangenen Untersuchungen haben die Konstitution eines in übersichtlichem Abbau aus Emetin gewonnenen Aldehydes sichergestellt. Aus diesem Befund folgt eindeutig das Kohlenstoffskelett dieses Alkaloides und seiner Nebenbasen. Für die Eingliederung der beiden Stickstoffatome verblieben nur noch die drei Möglichkeiten I, II und III. Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, zwischen diesen drei Möglichkeiten zu entscheiden. Am geeignetsten dazu erschien uns jener Weg, der es ermöglichte, das mittlere Stück des Emetinmoleküls, also einen substituierten Pyrrolidin oder Piperidinring in irgendeiner Form herauszuspalten und zu identifizieren.

Wir gingen vom N-Methyl-emetin[2] aus, stellten daraus das N-Methyl-

* *Anmerkung während der Korrektur.* Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit hat Sir *R. Robinson* in einem Briefe an „Nature" (Vol. 162, 524) vom 5. Sept. 1948 gezeigt, daß auf Grund der *Woodward*schen Anschauungen über die Biogenese des Strychnins sich zwanglos für das Emetin eine Strukturformel II ableiten läßt, wenn man die Entstehung dieses Alkaloids auf Norlaudanosin und Dioxyphenylalanin zurückführt. Die Tatsache, daß diese Formel II mit einer der drei möglichen Emetinformeln (I, II, III) identisch ist, welche aus der Formel unseres Abbaualdehydes folgen, hat *Robinson* veranlaßt, seine Überlegungen zu publizieren. Unsere vorliegende experimentelle Untersuchung zeigt, daß durch diese Formel II die studierten Umsetzungen des Emetins in einfacherer Weise erklärt werden als durch die Formel I und daß Formel III nicht weiterhin in Betracht gezogen werden kann.

[1] III. Mitteilung: Zur Konstitution des Emetins, *M. Pailer*, Mh. Chem. **79**, 331 (1948).

[2] *F. H. Carr* und *F. L. Pyman*, J. chem. Soc. London **105**, 1617 (1914).

metin-dijodbenzylat (IV) dar und führten in der üblichen Weise die Aufspaltung der beiden Isochinolinringe nach *Hofmann* durch. Bei der Hydrierung der Dimethinbase (V) mit Palladium als Katalysator konnten wir die Aufnahme einer Wasserstoffmenge, die drei Doppelbindungen entsprach, beobachten. Zwei Drittel davon dienten zur Absättigung der beiden Doppelbindungen, das dritte zur Abspaltung der Benzylgruppe des ursprünglich tertiären Stickstoffs in Form von Toluol. Dabei wurde die Wasserstoffmenge für die beiden Doppelbindungen rasch, der Rest hingegen sehr langsam, und zwar innerhalb von 2 bis 3 Tagen aufgenommen. Daß die Benzylgruppe des ursprünglich tertiären Stickstoffs abgespalten wird, geht aus folgender Tatsache hervor: die einfach ungesättigte Methinbase (IX), die wir durch einen in ähnlicher Weise mit N-Benzoyl-emetin über das Jodbenzylat (VIII) durchgeführten Abbau bekamen, zeigte bei der katalytischen Hydrierung eine Aufnahme einer zwei Doppelbindungen entsprechenden Wasserstoffmenge, wobei wieder die erste Hälfte rasch, die zweite sehr langsam aufgenommen wurde.

Wir erhielten so einfach und in guter Ausbeute den nunmehr nur monocyclisch gebundenen, ursprünglich tertiären Stickstoff frei von Substituenten (VI), wie dies für unsere nächste Operation, die Dehydrierung mit Palladium, nötig war.

Die Base (VI) wurde mit der halben Gewichtsmenge Palladiummohr vermengt, in Stickstoffatmosphäre 2 Stunden auf 300 bis 310° erhitzt und das entweichende Gas grob gemessen. Wir konnten die Abspaltung einer annähernd 3 Molen entsprechenden Wasserstoffmenge feststellen. Anschließend wurde aus dem Gemisch Substanz-Palladium direkt destilliert, wobei drei Fraktionen abgetrennt werden konnten. Aus der niedrigsten Fraktion (A) ließ sich nach verschiedenen Reinigungsoperationen β-Äthyl-γ-methylpyridin (β-Kollidin, VII) isolieren, welches wir als Pikrat und Styphnat charakterisierten. Die mittlere Fraktion (B) wurde in derselben Weise wie die ursprüngliche Base (VI) mit Palladium dehydriert, wobei ebenfalls β-Äthyl-γ-methylpyridin (VII) erhalten wurde.

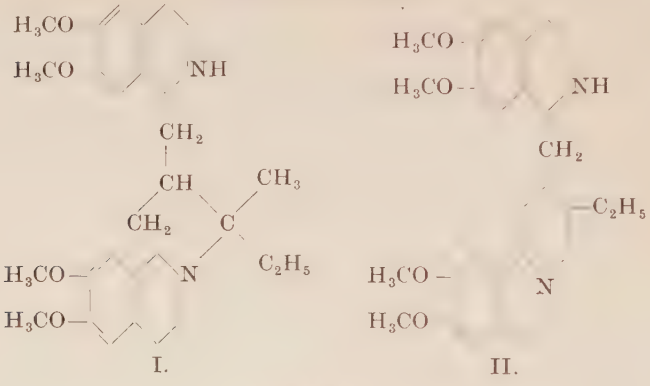
Weiter haben wir die Verbindung (X), die wir durch den bereits erwähnten Abbau des N-Benzoyl-emetins erhalten hatten, in gleicher Weise mit Palladiummohr dehydriert. Auch in diesem Falle ließ sich die Bildung von β-Kollidin (VII) feststellen.

Diese Ergebnisse berechtigen uns, Formel III zu streichen und Formel II für Emetin anzugeben. Natürlich ist Formel I wegen der Möglichkeit einer Ringerweiterung bei der Dehydrierung nicht vollkommen auszuschließen. Es erscheint allerdings Ringerweiterung auf Grund der Untersuchungen von *M. Ehrenstein*,[3] welcher verschiedene N- und Nmethylierte Pyrrolidine durch ein- bis zweistündiges Leiten über

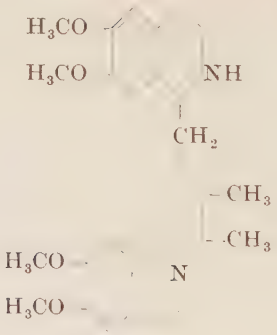
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1138 (1931).

Palladiumasbest bei 310 bis 330° glatt und ohne Ringerweiterung zu den entsprechenden Pyrrolen dehydrierte, kaum wahrscheinlich.

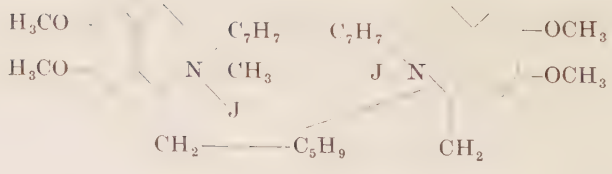
Formelübersicht.



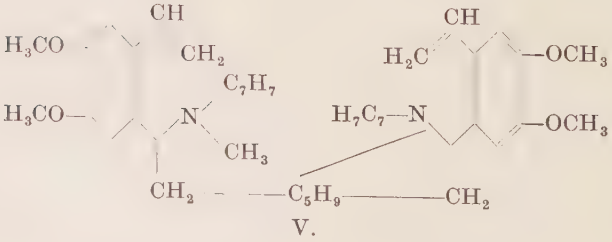
I. II.



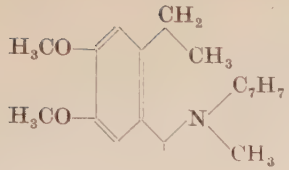
III.

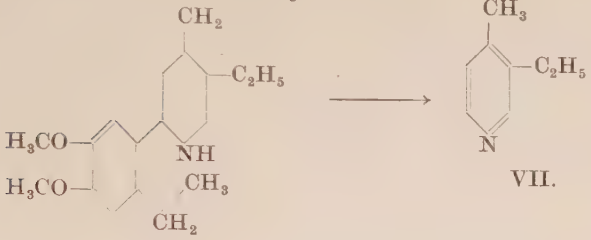


IV.

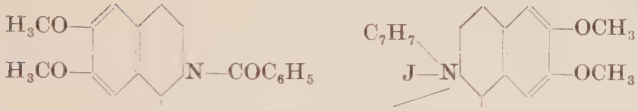


V.

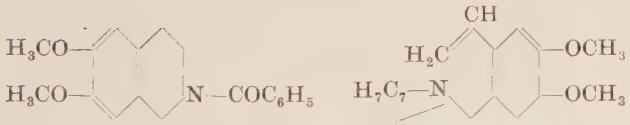




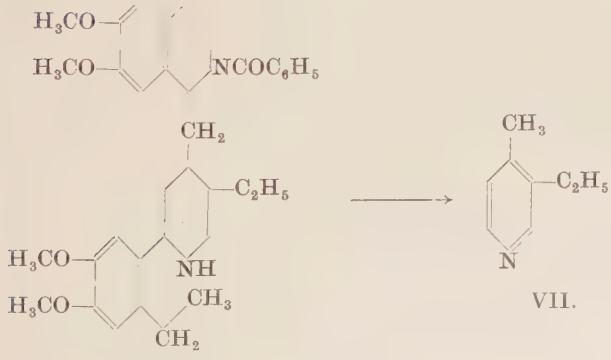
VI. VII.



VIII.



IX.



X.

Experimenteller Teil.

Abbau des N-Methyl-emetins.

Darstellung des N-Methyl-emetin-dijodbenzylates (IV). 1,78 g N-Methyl-emetin wurden in 30 ccm Benzol gelöst und unter Umschwenken mit 2,3 ccm Benzyljodid versetzt, wobei sich schon nach kurzer Zeit das Dijodbenzylat abzuscheiden begann. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde $^1/_2$ Stunde am Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten die gelbe, feinkristalline Verbindung abgesaugt. Die gut mit Benzol gewaschene Substanz wog nach dem Trocknen 3,30 g und zeigte den Schmp. 178 bis 179°.

$C_{44}H_{56}O_4N_2J_2$. Ber. J 27,31. Gef. J 27,22.

Abbau zur Dimethinbase (V). 3,30 g des N-Methyl-emetin-dijodbenzylates (IV) wurden in 50 ccm 60%igem Methanol gelöst und mit Silberoxyd, das frisch aus 2,5 g Silbernitrat hergestellt worden war, 4 Stunden auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Dann wurden die Silberverbindungen abgesaugt und mit Wasser und Methanol gut nachgewaschen. Nach mehrmaligem Filtrieren wurde die klare Lösung bei 12 Torr auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht; der dunkle Rückstand wurde $^3/_4$ Stunden unter diesen Bedingungen belassen. Anschließend wurde dreimal mit Wasser und Äther ausgezogen, nach Abtrennen des Äthers die wäßrige Schicht wieder eingedampft und der Rückstand wie eben beschrieben behandelt. Nach dreimaliger Wiederholung wurden die vereinigten Ätherauszüge mit 12%iger Salzsäure mehrmals durchgeschüttelt. Die sauren Lösungen wurden vereinigt, alkalisch gemacht und die ausgeschiedene Base (V) mit Äther abgetrennt. Ausbeute: 1,76 g eines rotbraunen, erstarrten Öles.

Hydrierung der Dimethinbase (V). 1,76 g Base (V) wurden in 30 ccm 50%iger Essigsäure gelöst und mit 0,12 g Pd-Mohr als Katalysator hydriert.

Ber. für $C_{44}H_{50}O_4N_2$ (3 Doppelbindungen)	176 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Verbrauch:	178 ccm H_2 (0°, 760 mm).

Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde vom Katalysator abfiltriert, die deutlich nach Toluol riechende essigsaure Lösung durch Zusatz von fester Kalilauge alkalisch gemacht und die sich ausscheidende hydrierte Base (VI) ausgeäthert (1,42 g).

Dehydrierung der gesättigten Base (VI). Vor Beginn einer jeden Dehydrierung wurde die Luft durch Stickstoff aus der Apparatur verdrängt.

1,5 g der Base (VI) wurden mit 0,7 g Pd-Mohr vermengt und das Gemisch im Kugelrohr 2 Stunden auf 300 bis 310° (Metallbadtemperatur) erhitzt. Das entweichende Gas wurde über 2%iger Salzsäure aufgefangen und grob gemessen.

Ber. für $C_{37}H_{52}O_4N_2$ (3 Mole) 171 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Abgabe: 165 ccm H_2 (0°, 760 mm).

Anschließend wurde gleich aus dem Kugelrohr, welches als Reaktionsgefäß gedient hatte, destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

Bei 12 Torr und einer Luftbadtemperatur bis 180° 0,35 g einer Flüssigkeit (Fraktion A), bei 0,03 Torr und 160 bis 200° ein rotgelbes, hochviskoses Öl. Dieses wurde nochmals innerhalb engerer Grenzen (150 bis 175°) destilliert, wonach 0,25 g (Fraktion B) verblieben.

Der mit Pd vermengte Rückstand wurde in Äther gelöst, dieser filtriert und abgedampft. Die nach Verdampfen des Lösungsmittels bleibende Substanz ließ sich bei 0,03 Torr nicht mehr destillieren. Es konnte nur 0,1 g eines zwischen 220 und 250° (Luftbadtemperatur) übergehenden, dunkelroten Öles (Fraktion C) abgetrennt werden.

Isolierung von β-Äthyl-γ-methylpyridin (*β-Kollidin*, VII). 0,30 g der Fraktion A wurden in 25 ccm Äther gelöst und dreimal mit 10%iger KOH geschüttelt. Die Laugenauszüge wurden zweimal mit Äther gewaschen und dieser zur ursprünglichen Ätherlösung gegeben. Diese wurde nun mit 10%iger Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt, die vereinigten HCl-Auszüge nach dem Waschen mit Äther alkalisch gemacht und die stark trübe Lösung ausgeäthert. Der mit Kochsalz getrocknete Äther wurde auf dem Wasserbad vorsichtig vertrieben und der Rückstand destilliert. Auf diese Weise konnten 14 mg einer bei 12 Torr und 70 bis 90° Luftbadtemperatur übergehenden Flüssigkeit isoliert werden, welche den für Pyridinderivate charakteristischen Geruch aufwies. Das Pikrat dieser Substanz wurde in ätherischer Lösung hergestellt und mehrmals aus 70%igem Alkohol umgelöst: Schmp. 149 bis 151°. Durch die gelungene Mischprobe mit synthetischer Verbindung, welche nach den Angaben von *V. Prelog* und *A. Komzak*[4] dargestellt worden war, ließ sich die Substanz als Pikrat des *β*-Äthyl-*γ*-methylpyridins (*β*-Kollidinpikrat) identifizieren.

$C_{14}H_{14}O_7N_4$. Ber. C 47,98, H 4,03, N 16,00. Gef. C 48,20, H 4,23, N 16,08.

Auch das Styphnat unserer Abbauverbindung zeigte mit dem Styphnat von synthetischem *β*-Kollidin im Gemisch keine Erniedrigung des Schmp. (152 bis 154°).

Dehydrierung von Fraktion B.

0,38 g der Fraktion B wurden in wenig Äther gelöst und dieser mit verd. Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Lösungen wurden jeder alkalisch gemacht und die ausgeschiedenen Basen mit Äther aufgenommen. Der Rückstand nach Verjagen des getrockneten Lösungsmittels wurde destilliert und das bei 0,03 Torr und 145 bis 175° Luftbadtemperatur übergehende Öl (0,26 g), wie schon vorher beschrieben, mit 0,2 g Pd dehy-

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1705 (1941).

driert. Bei der Aufarbeitung ließ sich β-Äthyl-γ-methylpyridin (VII) in Form seines bei 149 bis 151° schmelzenden Pikrates isolieren (12 mg). Die Identifizierung erfolgte durch Mischprobe.

Abbau des N-Benzoyl-emetins.

Darstellung des N-Benzoyl-emetin-jodbenzylates (VIII).

5,7 g N-Benzoyl-emetin[2] wurden in 20 ccm trockenem Benzol gelöst und die klare Lösung mit 2,4 g Benzyljodid unter Umschwenken versetzt. Nach 12stündigem Stehen hatte sich das N-Benzoyl-emetin-jodbenzylat (VIII) als dunkelrotes, hochviskoses Öl abgeschieden. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen, mit Benzol gut nachgewaschen und der im Kolben verbleibende Rückstand in 50 ccm 60%igem Methanol gelöst. Diese Lösung wurde mit Silberoxyd, welches frisch aus 3 g Silbernitrat bereitet worden war, 4 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Hierauf wurde 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, im Anschluß daran von den Silberverbindungen abgesaugt, die Lösung mehrmals filtriert und bei 12 Torr auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht. Der feste Rückstand wurde noch $^3/_4$ Stunden weiter erhitzt (Wasserbad) und nach dem Erkalten mehrmals mit Wasser und Äther ausgezogen. Die wäßrigen Lösungen wurden vereinigt und neuerlich eingedampft. Diese Operation wurde dreimal wiederholt, die vereinigten Ätherauszüge mit Kochsalz getrocknet und das Lösungsmittel am Wasserbad vertrieben. So wurden 4,85 g ungesättigte Base (IX) erhalten.

Hydrierung der ungesättigten Base (IX).

4,85 g Base (IX) wurden in 50 ccm 50%iger Essigsäure gelöst und mit 0,2 g Pd-Mohr als Katalysator hydriert:

Ber. für $C_{43}H_{48}O_5N_2$ (2 Doppelbindungen)	324 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Verbrauch:	325 ccm H_2 (0°, 760 mm).

Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde vom Katalysator abfiltriert, die essigsaure Lösung mit starker KOH versetzt und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des getrockneten Äthers verblieben 4,15 g der gesättigten Base (X).

Dehydrierung der gesättigten Base (X).

1,5 g der Base (X) wurden mit 0,75 g Pd-Mohr vermengt und die Mischung in der früher beschriebenen Weise durch 2stündiges Erhitzen auf 300 bis 310° (Metallbadtemperatur) dehydriert. Bei der anschließenden Kugelrohrdestillation konnten wieder drei Fraktionen abgetrennt werden, von denen aber nur der bei 12 Torr und 60 bis 160° (Luftbadtemperatur) übergehende Anteil näher untersucht wurde. Durch Ausziehen der ätherischen Lösung dieser Fraktion (0,2 g) mit verdünnter Salzsäure und Extrahieren der alkalisch gemachten Lösungen mit Äther, konnten auch in diesem Falle 12 mg einer bei 12 Torr und 70 bis 90° Badtemperatur übergehenden farblosen Flüssigkeit isoliert werden, die auf Grund ihres bei 149 bis 151° schmelzenden Pikrates als β-Äthyl-γ-methylpyridin (β-Kollidin, VII) erkannt werden konnte.

Über Brechwurzelalkaloide.

V. Mitteilung: Die Konstitution des Cephaelins.[1]

Von

M. Pailer und **K. Porschinski.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Eingelangt am 16. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1948.)

Das Cephaelin, das wesentlichste Nebenalkaloid des Emetins, läßt ch durch Methylierung in dieses überführen. Es enthält drei Methoxyl-ruppen und eine freie, phenolische Hydroxylgruppe, während sich im metin vier Methoxylgruppen nachweisen lassen. Das Psychotrin, ein eiteres Nebenalkaloid des Emetins, unterscheidet sich vom Cephaelin ur durch den Mindergehalt von 2 H-Atomen und läßt sich durch Hydrie-ng in Cephaelin und ein Isocephaelin überführen.

Brindley und *Pyman*[2] haben auf Grund theoretischer Überlegungen r das Cephaelin bzw. Psychotrin die freie OH-Gruppe am C_6 des inges A ihrer ziemlich spekulativen Emetinformel (I) angenommen.

Zur eindeutigen Klärung dieser Frage haben wir einen *Hofmann*schen bbau des O-Äthyl-cephaelins[3] analog dem von *E. Späth* und *M. Pailer* r das Emetin beschriebenen[4] durchgeführt. Dort konnte bei der Dar-ellung des Jodmethylates nach Hydrierung der Methinbase der ersten bbaustufe die Abspaltung des ursprünglich sekundären N-Atomes nter Ausbildung einer Doppelbindung beobachtet werden. In ähnlicher Veise ließ sich auch der Abbau des O-Äthyl cephaelins leiten, so daß ir schließlich ein ungesättigtes Jodmethylat mit nur mehr einem N-tom erhielten. Dieses wurde durch Behandeln mit Silberchlorid in as Chlormethylat verwandelt, welches mit Ozon in der üblichen Weise n der Doppelbindung gespalten wurde. So konnten wir in guter Aus-

[1] IV. Mitteilung: Die Konstitution des Emetins, *M. Pailer* und *K. Porschinski*, Mh. Chem. **80**, 94 (1949).

[2] J. chem. Soc. London **1927**, 1067.

[3] *P. Karrer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 2074 (1916).

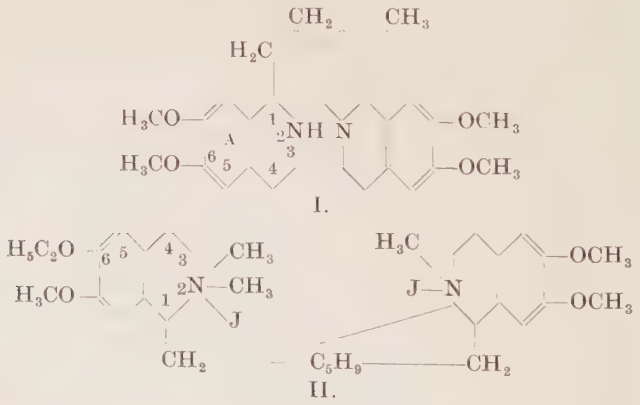
[4] Mh. Chem. **78**, 348 (1948).

beute einen Aldehyd erhalten, welcher ein schön kristallisiertes, bei 183 bis 183,5° schmelzendes Semicarbazon gab. Wir synthetisierten nun die beiden möglichen Aldehyde (VII, VIII) auf folgendem Wege: ausgehend vom O-Äthylguajakol wurden nach den Angaben von *T. Kondo* und Mitarbeitern[5] zwei Äthoxy-methoxy-acetophenone, und zwar das ölige 3-Äthoxy-4-methoxy-acetophenon sowie das 3-Methoxy-4-äthoxy-acetophenon vom Schmp. 79° dargestellt. Die Konstitution dieser Verbindungen wurde von *T. Kondo* und Mitarbeitern[5] durch die Oxydation zu den entsprechenden bekannten Äthoxy-methoxy-benzoesäuren bewiesen.

Wir haben nun die beiden isomeren Acetophenone nach *Clemmensen* reduziert und in die so erhaltenen Äthylverbindungen in der üblichen Weise mit Blausäure und Aluminiumchlorid die Aldehydgruppe eingeführt. Daß die Aldehydgruppe jeweils in Parastellung zur Äthoxy- bzw. Methoxygruppe eintritt, erscheint neben älteren Arbeiten[6] vor allem durch die an dem in analoger Weise dargestellten 2-Äthyl-4,5-dimethoxy-benzaldehyd gemachten Untersuchungen von *E. Späth* und *M. Pailer*[7] bewiesen. Der ölige 2-Äthyl-4-äthoxy-5-methoxy-benzaldehyd (VII) lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 181 bis 182°, welches mit dem Semicarbazon der Abbauverbindung im Gemisch keine Erniedrigung des Schmp. zeigte. Der 2-Äthyl-4-methoxy-5-äthoxy-benzaldehyd hatte Schmp. 78 bis 79° (VIII), sein Semicarbazon Schmp. 184 bis 185°. Die Mischprobe dieser Verbindung mit dem Semicarbazon der Abbauverbindung zeigte starke Schmelzpunktserniedrigung.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse sowie der in der vorangehenden Arbeit für das Emetin abgeleiteten Konstitution folgt für das Cephaelin Formel IX.

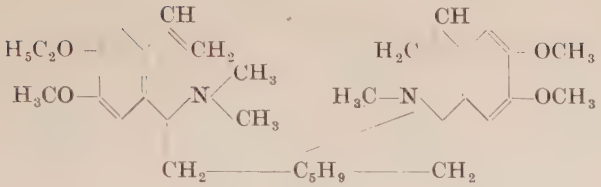
Formelübersicht.



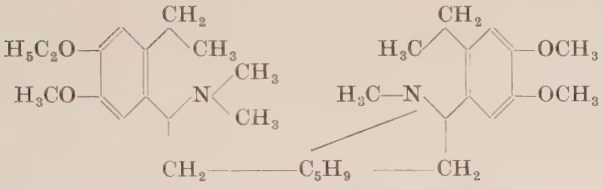
I.

II.

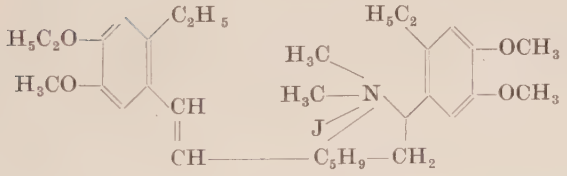
[5] Chem. Zbl. **1929 I**, 1112.
[6] *L. Gattermann*, Liebigs Ann. Chem. **357**, 370 (1907).
[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 238 (1940).



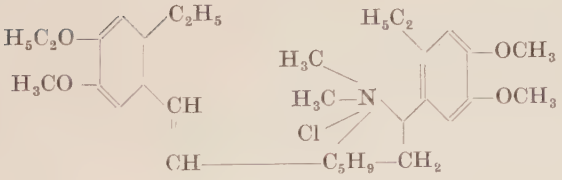
III.



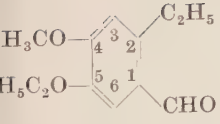
IV.



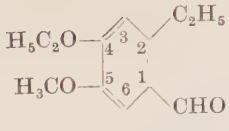
V.



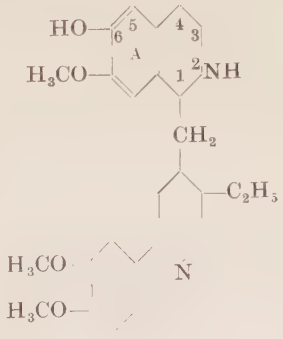
VI.



VIII.



VII.



IX.

Experimenteller Teil.

Abbau des O-Äthyl-cephaelins.

Darstellung des N-Methyl-O-äthyl-cephaelin-dijodmethylates (II) und Hofmannscher Abbau (1. Stufe). 2,0 g O-Äthyl-cephaelin wurden in 20 ccm Methanol gelöst und mit 2,88 g Jodmethyl versetzt. Die Lösung wurde 5 Stunden bei Zimmertemperatur belassen und dann auf dem Wasserbad $^1/_2$ Stunde zum leichten Sieden erhitzt. Hierauf wurde der Hauptteil des Jodmethyls abgedampft und 0,24 g Natriummethylat in Form einer 4%igen Lösung zugegeben. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann 1,44 g Methyljodid zugefügt und nach weiteren 12 Stunden das Methyljodid zum größten Teil abgedampft. Die so erhaltene Lösung des N-Methyl-O-äthyl-cephaelin-dijodmethylates wurde sofort weiterverarbeitet, und zwar wurde nach Zusatz von etwas Wasser mit Silberoxyd, das aus 2,8 g Silbernitrat frisch bereitet worden war, 4 Stunden geschüttelt. Hierauf wurden die Silberverbindungen durch mehrmaliges Filtrieren abgetrennt und die klare Lösung der freien diquartären Base auf dem Wasserbad bei 12 Torr zur Trockene gebracht. Der feste Rückstand wurde dann $^3/_4$ Stunden bei 12 Torr und 90° gehalten und anschließend durch Schütteln mit Wasser und Äther gelöst. Nach dem Abtrennen des Äthers wurde die wäßrige Schicht neuerdings eingedampft und wie eben beschrieben weiterbehandelt. Diese Operation wurde insgesamt viermal durchgeführt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden dann mit 10%iger HCl mehrmals durchgeschüttelt, die wäßrige Schicht mit Lauge alkalisch gemacht und die gefällte, ungesättigte Base (III) mit Äther wieder abgetrennt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verblieben 1,22 g eines glasig erstarrten Öles.

Hydrierung der Dimethinbase (III). 1,22 g Base (III) wurden in 40 ccm 50%iger Essigsäure gelöst und mit 0,1 g Pd-Mohr als Katalysator hydriert:

Ber. für $C_{33}H_{48}O_4N_2$ (2 Doppelbindungen)	113 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Verbrauch:	111 ccm H_2 (0°, 760 mm).

Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde vom Katalysator abfiltriert, die Lösung mit KOH versetzt und die gefällte Base (IV) mit Äther ausgeschüttelt (1,20 g).

Darstellung des ungesättigten Jodmethylates (V). 1,2 g hydrierter Base (IV) wurden in 12 ccm Methanol gelöst und nach Zusatz von 2,6 g Methyljodid die Mischung 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit wurde das Lösungsmittel vollkommen abgedampft, wodurch das ungesättigte Jodmethylat (V) als hellgelber, glasig erstarrter Schaum erhalten wurde. Die gut pulverisierte Verbindung wurde zweimal mit kaltem Wasser digeriert, abgesaugt und nachgewaschen. Die Substanz

urde hierauf in Methanol gelöst, die Lösung in Eis gestellt und filtriert. er nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand urde nochmals in derselben Weise behandelt. Schließlich wurden so ,41 g des ungesättigten Jodmethylates (V) in Form einer glasig erstarrten lasse erhalten.

$C_{32}H_{48}O_4NJ$. Ber. J 19,94. Gef. J 19,85.

Überführung des Jodmethylates (V) in das entsprechende Chlormethylat (VI). 1,3 g des Jodmethylates (V) wurden in 25 ccm Methanol gelöst nd mit frisch bereitetem Silberchlorid (aus 0,8 g Silbernitrat) 6 Stunden eschüttelt. Hierauf wurde durch wiederholtes, sorgfältiges Filtrieren on den Silberhalogeniden abgetrennt und die klare Lösung vollkommen ingedampft (12 Torr, Wasserbad). Auf diese Weise wurden 1,09 g des hlormethylates (VI) in Form eines hellgelben Schaumes erhalten.

$C_{32}H_{48}O_4NCl$. Ber. N 2,57. Gef. N 2,80.

Ozonspaltung des Chlormethylates (VI). 1,0 g des ungesättigten Chlormethylates (VI) wurde in 10 ccm Eisessig gelöst: hierauf wurde unter Kühlung in diese Lösung 2 Liter Sauerstoff, der 3 bis 3,5% Ozon enthielt, nnerhalb von 12 Min. eingeleitet. Im Anschluß daran wurde die Lösung nit 10 ccm Wasser versetzt und 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde Eisessig + Wasser weitgehendst abgedampft, der Rückstand nach Zusatz von 10 ccm Wasser neuerdings erwärmt und nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mehrmals mit Natriumbicarbonatlösung und hierauf mit verd. Kalilauge eschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde bei 0,03 Torr destilliert, wobei eine bei 120 bis 130° (Luftbadtemperatur) übergehende Fraktion und wenig eines dünkleren, bei 180 bis 200° destillierenden Anteiles erhalten wurden. Von dem in größerer Menge (0,15 g) erhaltenen, tiefer übergehenden Öl wurde das Semicarbazon dargestellt, welches nach dreimaligem Umlösen aus verdünntem Methanol Schmp. 83 bis 183,5° hatte. Die Mischprobe mit dem Semicarbazon des synthetisch hergestellten 2-Äthyl-4-äthoxy-5-methoxy-benzaldehydes (VII) vom Schmp. 181 bis 182° zeigte keine Depression, hingegen ergab ein Gemisch des Abbausemicarbazons mit dem Semicarbazon des isomeren 2-Äthyl-4-methoxy-5-äthoxy-benzaldehydes (VIII) eine Erniedrigung des Schmp. um 15°.

$C_{13}H_{19}O_3N_3$. Ber. C 58,87, H 7,17. Gef. C 58,80, H 7,29.

Synthese des 2-Äthyl-4-äthoxy-5-methoxy-benzaldehydes (VII).

O-Äthylguajakol.

In 18,6 g geschmolzenes Guajakol wurden unter Rühren 30,8 g Diäthylsulfat sowie eine Lösung von 12,6 g KOH in 18 ccm Wasser zugetropft.

Zuerst wurde 20 Sek. nur Lauge zugesetzt (2 Tropfen je Sek.) und nach Ablauf dieser Zeit auch Diäthylsulfat. Der Zufluß wurde so geregelt, daß nunmehr die zufließenden Mengen ungefähr gleich waren. Nach beendeter Reaktion wurden noch 3 g KOH, gelöst in wenig Wasser, zugegeben und das Reaktionsgemisch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das O-Äthylguajakol mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Kochsalz getrocknet und der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand im Vak. destilliert: $Sdp._{10}$ 89°. Ausbeute 20 g.

3-Äthoxy-4-methoxy-äthylbenzol.

Das 3-Äthoxy-4-methoxy-acetophenon sowie das dazu isomere 3-Methoxy-4-äthoxy-acetophenon wurde nach *T. Kondo* und Mitarbeitern[5] dargestellt.

15 g Zinkgranalien wurden mit der doppelten Gewichtsmenge einer 5%igen Sublimatlösung amalgamiert, ausgewaschen und mit 15 ccm 10%iger HCl zum Sieden erhitzt. In diese Lösung wurden im Laufe von 3 Stunden 3,5 g 3-Äthoxy-4-methoxy-acetophenon eingetragen und das Erhitzen unter Rückfluß noch 5 Stunden fortgesetzt, wobei stündlich 2 bis 3 ccm konz. HCl nachgegeben wurden. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, der Äther mit Natriumbicarbonatlösung entsäuert und mit Kochsalz getrocknet. Bei der anschließenden Vakuumdestillation des Abdampfungsrückstandes ging die Hauptmenge bei 3 Torr zwischen 110 und 120° (Luftbadtemperatur) über.

2-Äthyl-4-äthoxy-5-methoxy-benzaldehyd (VII).

0,9 g 3-Äthoxy-4-methoxy-äthylbenzol wurden in 1,2 ccm trockenem Petroläther gelöst und unter Eiskühlung 0,6 g fein gepulvertes $AlCl_3$ eingetragen. Hierauf wurden 0,85 g wasserfreie HCN zugesetzt und in die Mischung 3 Stunden unter Eiskühlung und dann $^1/_2$ Stunde bei 30° HCl-Gas eingeleitet. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde etwas Eiswasser zugegeben und kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, das Lösungsmittel getrocknet und abgedampft. Der Abdampfrückstand wurde bei 0,03 Torr destilliert, wobei der 2-Äthyl-4-äthoxy-5-methoxy-benzaldehyd (VII) zwischen 110 und 120° Badtemperatur überging. Nach nochmaligem Fraktionieren blieben 0,8 g eines Öles, aus welchem in der üblichen Weise das Semicarbazon hergestellt wurde. Dieses hatte nach 6maligem Umlösen aus verd. Methanol Schmp. 181 bis 182°; der um ungefähr 2° niedrigere Schmp. dieser Verbindung gegenüber der Abbauverbindung ist auf geringe, schwer abtrennbare Beimengungen an isomerer Verbindung zurückzuführen.

Synthese des 2-Äthyl-4-methoxy-5-äthoxy-benzaldehydes (VIII).

Das 3-Methoxy-4-äthoxy-äthylbenzol wurde wie das 3-Äthoxy-4-methoxy-äthylbenzol aus dem entsprechenden Acetophenon durch Reduktion nach *Clemmensen* hergestellt. In analoger Weise zur Herstellung des 2-Äthyl-4-äthoxy-5-methoxy-benzaldehyds ließ sich auch der 2-Äthyl-4-methoxy-5-äthoxy-benzaldehyd (VIII) gewinnen. Er hatte Schmp. 78 bis 79° und gab ein Semicarbazon vom Schmp. 184 bis 185°.

Über den Kettenabbruch durch Peroxyde bei der Polymerisation des Styrols.

Von

J. W. Breitenbach und **G. Bremer.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1948.)

Über die Abbruchsreaktion bei den Polymerisationskettenreaktionen wird in der Literatur fast allgemein die Ansicht vertreten, daß es sich unabhängig von der Polymerisationsanregung (thermisch, photochemisch oder durch Peroxyde) dabei um eine bimolekulare Reaktion zwischen zwei wachsenden Ketten handelt. Durch die quantitative Verfolgung des Peroxydeinbaues in die Polymerisate bei der peroxydangeregten Polymerisation des *Styrols* und *Indens* konnte aber zumindest sehr wahrscheinlich gemacht werden, daß dem *Peroxyd* auch eine bestimmte *Abbruchswirkung* zukommt.[1] Weiters ist bekannt, daß auch eine große Reihe von chemisch wohl definierten Stoffen kettenabbrechend wirkt,[2] in dem Sinne nämlich, daß durch ihre Gegenwart gleichzeitig Polymerisationsgeschwindigkeit und mittlere Kettenlänge der Polymerisate herabgesetzt wird; man kann daher diese Möglichkeit von vornherein auch nicht für das Monomere selbst ausschließen, d. h. man muß als mögliche Abbruchsreaktion auch eine bimolekulare Reaktion zwischen Kette und Monomerem in Betracht ziehen. Schließlich hat uns die Einwirkung des *Tetrachlorkohlenstoffs* auf die Polymerisation des *Styrols* gezeigt, daß dabei die Polymerisationsgeschwindigkeit fast unverändert bleibt, hingegen die mittlere Kettenlänge der Polymerisate stark herab-

[1] *J. W. Breitenbach* und *V. Taglieber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 272 (1943). — *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 988 (1943). — *J. W. Breitenbach* und *G. Bremer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 424 (1943).

[2] Vgl. *J. W. Breitenbach*, Polymerisation, in Handbuch der Katalyse, Bd. VII, S. 333ff.

gesetzt wird.[3] Das kann man so deuten, daß die Tetrachlorkohlenstoffmolekel zwar die Fähigkeit hat, das Wachstum einer Kettenmolekel zu unterbrechen, gleichzeitig aber selbst der Ausgangspunkt für das Wachstum einer neuen Kette wird. Eine solche *Kettenübertragung* kann natürlich auch in anderen Fällen stattfinden, wenn sie auch beim Styrol sonst keine große Rolle zu spielen scheint.[4]

In der vorliegenden Untersuchung haben wir uns in erster Linie die Aufgabe gestellt, auf kinetischem Wege zu entscheiden, ob durch die Peroxyde neben der Polymerisationsanregung tatsächlich auch ein zusätzlicher Kettenabbruch in die Polymerisation des Styrols geführt wird. Als Vergleichsgrundlage haben wir die photochemisch angeregte Polymerisation bei der gleichen Temperatur bei variierter Beleuchtungsintensität untersucht.

Die photochemischen Versuche wurden, um möglichst gleichartige Reaktionsverhältnisse im ganzen Gefäß zu haben, im langwelligen Ultraviolett (365 mμ) ausgeführt, das von Styrol nur schwach absorbiert wird (in einer Schichtdicke von 1 cm etwa 5%). Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhöchstdrucklampe Osram HBO 200, die Reaktionsgefäße bestanden aus Jenaer Geräteglas. Um reproduzierbare Geschwindigkeiten zu erhalten, mußte für weitgehenden Sauerstoffausschluß gesorgt werden.[5]

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse angegeben.

Tabelle 1. Photochemische Polymerisation des Styrols bei 22°.

Nr.	Filter	Umsatz %/Std.	Grundviskosität der Polymerisate (Toluol)
1	—	0,064	0,29
2	UG 2	0,058	0,31
3	UG 2 + BG 12	0,036	0,45
4	UG 2 + BG 7	0,025	0,55

In Spalte 2 sind die *Schott*schen Filter angeführt, mit denen die Intensitätsänderung durchgeführt wurde. Ein quantitativer Intensitätsvergleich ist in Anbetracht der mangelhaften Monochromasie und der steilen Absorptionskante des Styrols in diesem Spektralgebiet nicht möglich. Die Tatsache, daß *mit steigender Polymerisationsgeschwindigkeit die Grundviskosität der Polymerisate abnimmt*, zeigt aber, daß der Ketten-

[3] *J. W. Breitenbach* und *A. Maschin*, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 175 (1940).

[4] *J. W. Breitenbach*, Naturwiss. **29**, 708, 784 (1941).

[5] Wegen genauer Versuchsangaben sowie aller anderen Details vgl. *G. Bremer*, Dissertation, Wien, 1948.

bbruch in bezug auf die photochemisch angeregten Partikel nicht von er ersten Ordnung ist. Denn in diesem Falle wären Wachstums- und ıbbruchsreaktion von gleicher Ordnung und ihr Quotient, der den ıittleren Polymerisationsgrad bestimmt, müßte konstant sein. Um ier weiterzukommen, müßte man den quantitativen Zusammenhang wischen Grundviskosität und mittlerem Polymerisationsgrad bei den Photopolymerisaten kennen. Zur Durchführung osmotischer Eichmessungen waren aber die ewonnenen Polymerisatmenen zu gering. Es sei nur bemerkt, da bei einer Abbruchsreaktion von zweiter Ordnung ı bezug auf die angeregten Teilchen der mittlere Polymerisationsgrad linear mit der eziproken Polymerisationsgeschwindigkeit gehen müßte.[6] Mit einer Grundviskositäts-Polymerisationsgradbeziehung on der Form

$$[\eta] = K \cdot \bar{P}^{-0,66},$$

ie durchaus im Rahmen des möglichen liegt, würden unsere Ergebnisse diese Forderung uantitativ bestätigen. Ein Exponent größer als 0,66 (ein Exponent 1 würde die Gültigkeit der einfachen *Staudinger*schen Beziehung bedeuten) würde die zusätzliche Annahme einer Reaktion rster Ordnung in bezug auf die wachsende Kette erfordern, die natürlich uch eine Übertragungsreaktion mit dem Monomeren sein könnte.

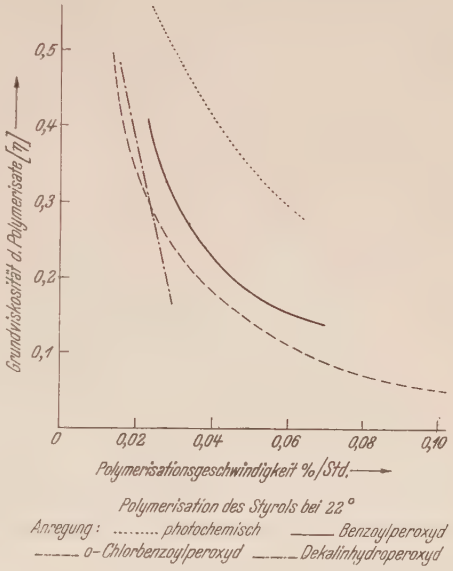


Abb. 1. Grundviskosität der Polymerisate als Funktion der Polymerisationsgeschwindigkeit.

Nachdem wir so einen Überblick über die Verhältnisse bei der Verınderung der Polymerisationsgeschwindigkeit ohne stoffliche Zusätze vorausgesetzt, daß man die photochemisch angeregten Styrolmolekel icht doch als neue Stoffe betrachten muß) gewonnen hatten, haben ir den Einfluß der Peroxyde untersucht. Wir haben *Benzoylperoxyd*, ls das technisch und wissenschaftlich meist verwendete Peroxyd, dann *Chlorbenzoylperoxyd*, dem Benzoylperoxyd chemisch sehr ähnlich, aber it einer ungleich stärkeren polymerisationsanregenden Wirkung,[7] und

[6] Unsere Betrachtungen beziehen sich auf die Anfangsgeschwindigkeit er Polymerisation des unverdünnten Styrols; wir können daher die Styrolonzentration in den kinetischen Beziehungen als Konstante behandeln.

schließlich *Dekalinhydroperoxyd*[8] als chemisch ganz andersartige Substanz verwendet. Alle drei Stoffe kristallisieren gut und lassen sich leicht in hohem Reinheitsgrad herstellen.

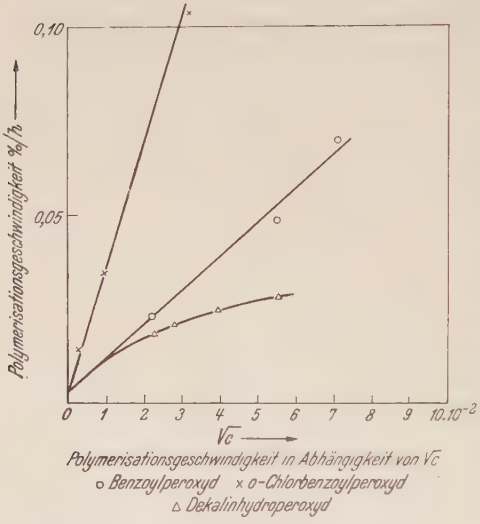


Abb. 2. Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Peroxydkonzentration.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Falls die Peroxyde tatsächlich nur die Polymerisationsanregung beeinflussen, müßte *gleicher Polymerisationsgeschwindigkeit* immer auch eine *gleiche Grundviskosität* der Polymerisate entsprechen. In dieser Schlußfolgerung steckt keinerlei Annahme über eine bestimmte Form der Beziehung zwischen Grundviskosität und mittlerem Polymerisationsgrad der Polymerisate, sondern nur die Voraussetzung, daß bei den isotherm gebildeten Polystyrolen, unabhängig von der Art der Polymerisationsanregung, gleicher Grundviskosität gleicher mittlerer Polymerisationsgrad entspricht, eine Voraussetzung, die man mit großer Sicherheit machen kann.

Tabelle 2. Peroxydanregung der Styrolpolymerisation bei 22°.

Peroxyd	Konzentration Mole Peroxyd je Mol Styrol	Styrolumsatz %/Std	Grundviskosität der Polymerisate
Benzoyl-	$0{,}51 \cdot 10^{-3}$	0,023	0,41
	$3{,}02 \cdot 10^{-3}$	0,048	0,19
	$5{,}07 \cdot 10^{-3}$	0,070	0,14
o-Chlorbenzoyl-	$0{,}83 \cdot 10^{-5}$	0,014	0,49
	$0{,}92 \cdot 10^{-4}$	0,035	0,21
	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	0,103	0,05
Dekalinhydro-	$0{,}76 \cdot 10^{-3}$	0,022	0,33
	$1{,}53 \cdot 10^{-3}$	0,025	0,27
	$3{,}05 \cdot 10^{-3}$	0,028	0,20

[7] *J. W. Breitenbach* und *G. Bremer*, loc. cit.
[8] *R. Criegee*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 22 (1944).

In Abb. 1 ist die Grundviskosität als Funktion der Polymerisationsgeschwindigkeit eingetragen.

Man sieht, daß die Abhängigkeit bei den Peroxyden weder mit der photoehemischen noch untereinander übereinstimmt. Das bedeutet aber nach dem oben Gesagten, daß neben der Polymerisationsanregung noch eine zweite Wirkung der Peroxyde vorhanden ist. Als solche kommt nur ein Kettenabbruch oder eine Kettenübertragung durch das Peroxyd in Frage. Dem entspricht es auch, daß bei gleicher Polymerisationsgeschwindigkeit die Grundviskosität der Peroxydpolymerisate durchwegs tiefer liegt als die der photochemischen Polymerisate.

Mit einiger Wahrscheinlichkeit läßt sich auch zwischen den zwei Möglichkeiten: Kettenabbruch oder Kettenübertragung entscheiden. Wenn es sich nämlich um eine Übertragungsreaktion handelt, dann muß (zweite Ordnung der Abbruchsreaktion in bezug auf die wachsenden Ketten) die Polymerisationsgeschwindigkeit eine lineare Funktion der Quadratwurzel aus der Peroxydkonzentration sein; im andern Fall kann die Abhängigkeit auch eine andere Form haben.

Aus Abb. 2 sieht man, daß beim Dekalinhydroperoxyd keinesfalls eine lineare Abhängigkeit vorhanden ist; hier handelt es sich zweifellos um eine Abbruchsreaktion der wachsenden Kette mit dem Peroxyd. Ob allerdings die lineare Abhängigkeit in den beiden anderen Fällen bis die Folge einer Kettenübertragungsreaktion zu deuten ist oder ob es sich um einen zufälligen Effekt handelt, diese Frage muß vorderhand noch offen bleiben.

Synthese des *d*-Sparteins und *l*-Sparteins.*

Von

F. Galinovsky und **G. Kainz.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1948.)

Das Spartein ist eines der wenigen Alkaloide, die in der Natur in der *d*- und *l*-Form aufgefunden wurden. In der *l*-Form ist es vor allem im Besenginster und in der gelben Lupine, in der *d*-Form in der in Mittelasien heimischen Pflanze Sophora pachycarpa[1] enthalten. Auch die Alkaloide der Sparteingruppe leiten sich konfigurativ teils, wie das opt. akt. Lupanin, vom *l*-Spartein, teils, wie das Anagyrin und Aphyllin, vom *d*-Spartein ab.[2]

Wir haben nun in Fortsetzung unserer Versuche über die Synthese des Oxysparteins[3] und die Reduktion des Oxysparteins (IV) zum Spartein (V), die sich elektrolytisch durchführen ließ,[4] auch die beiden natürlich vorkommenden Antipoden des Sparteins synthetisch dargestellt.

Wir versuchten zuerst, das synthetisch erhaltene *d,l*-Oxyspartein[3] in die Antipoden zu spalten. Das gelang ziemlich leicht über das mit

* *Anmerkung bei der Korrektur:* Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer kurzen Mitteilung von *N. J. Leonard* und *R. E. Beyler* [J. Amer. chem. Soc. **70**, 2298 (1948)] über eine Synthese des *d,l*-Sparteins. Unsere Synthese des *d,l*-Sparteins lag bereits anfangs 1947 vor. Darüber wurde am 14. März 1947 von dem einen von uns (F. G.) in einem Vortrag im Verein Österreichischer Chemiker in Wien berichtet. Ein Auszug aus diesem Vortrag erschien im Oktober des gleichen Jahres in der Österr. Chemiker-Ztg. [**48**, 206 (1947)]. Darin war auch die bis dahin gelungene Spaltung des *d,l*-Oxysparteins in die Antipoden aufgenommen.

[1] *A. Orechoff, M. Rabinowitch* und *R. Konowalowa*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 621 (1933).

[2] *F. Galinovsky* und *E. Stern*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 132 (1944); s. dort weitere Literaturangaben.

[3] *F. Galinovsky* und *G. Kainz*, Mh. Chem. **77**, 137 (1947).

[4] *F. Galinovsky* und *H. Schmid*, Mh. Chem. **79**, 322 (1948).

Weinsäure hergestellte Bitartrat. Das *d*-Bitartrat des *l*-Oxysparteins istallisierte ausgezeichnet und ließ sich in Methylalkohollösung von m leichter löslichen diastereomeren Salz abtrennen. Durch Umlösen s Methylalkohol wurde es völlig rein erhalten. Das daraus hergestellte xysspartein zeigte den Schmp. von 87° und war nach Mischschmp. d Drehung identisch mit *l*-Oxyspartein. Aus der Mutterlauge des Oxyspartein-*d*-bitartrats konnte auch das Bitartrat des *d*-Oxysparteins gereichert und schließlich rein dargestellt werden.

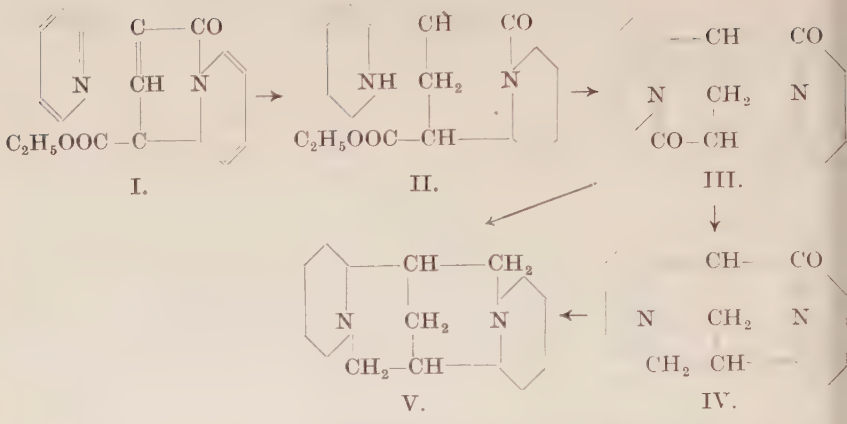
Das synthetisch erhaltene *l*-Oxyspartein und *d*-Oxyspartein wurde n elektrolytisch in schwefelsaurer Lösung an Bleielektroden unter modiierten Versuchsbedingungen, die im experimentellen Teil näher angeben sind, reduziert. Die Reduktionsprodukte waren nach allen Eigenhaften, dem Schmp. der Pikrate und der Drehung identisch mit Spartein und *d*-Spartein.

Wir haben nun versucht, die Sparteinsynthese weiter zu vereinfachen, dem wir das 10,17-Dioxyspartein (III), ein Zwischenprodukt unserer xysparteinsynthese,[3] direkt der elektrolytischen Reduktion unterwarfen. gelang so tatsächlich unter Umgehung der Oxysparteinstufe, *d,l*-artein in etwa 40%iger Ausbeute zu gewinnen.

Wir haben uns schließlich auch mit der Spaltung des *d,l*-Sparteins bst in die Antipoden beschäftigt. Sie erwies sich weit schwieriger die des *d,l*-Oxysparteins. Mit opt. akt. Weinsäure und 6,6′-Dinitro-′-diphensäure konnten keine kristallisierten Salze erhalten werden. gegen gab die *l*-1,1′-Dinaphthyl-2,2′-dioxy-3,3′-dicarbonsäure[5] mit n Sparteinantipoden gut kristallisierende und schwer lösliche Salze. e Spaltung des *d,l*-Sparteins mit Hilfe dieser Säure erwies sich im nzip möglich, aber als recht mühsam. Über diese Versuche soll später ch genauer berichtet werden.

Zusammenfassend soll die uns erstmalig gelungene Synthese der den natürlich vorkommenden Antipoden des Sparteins — und da- eines Alkaloids der Sparteingruppe überhaupt — kurz skizziert rden. Die Synthese nimmt ihren Ausgang von dem zuerst von *Clemo* d Mitarbeitern[6] aus α-Pyridylessigsäureester und Orthoameisensäure-er hergestellten 5-Carbäthoxy-7-(α-pyridyl)-8-oxo-ps-chinolizin-(8) (I), rt dann über die hydrierte Verbindung II zum 10,17-Dioxospartein (III), katalytisch zum *d,l*-Oxyspartein (IV), elektrolytisch direkt zum Spartein (V) reduziert werden kann. Das *d,l*-Oxyspartein läßt sich *d*-Weinsäure leicht in die beiden Antipoden spalten, die bei der ktrolytischen Reduktion *d*- und *l*-Spartein ergeben. Es ist hervorzu-

[5] *K. Weil* und *W. Kuhn*, Helv. chim. Acta **27**, 1648 (1944). — *W. M. nley* und *R. Adams*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48**, 1035 (1929).
[6] *G. R. Clemo, W. McG. Morgan* und *R. Raper*, J. chem. Soc. London **6**, 1025.



heben, daß alle Stufen der Synthese glatt und mit guter Ausbeute verlaufen. Der geringe Umweg über das Oxyspartein ist empfehlenswerter, da die Spaltung des *rac.* Oxysparteins in die Antipoden weitaus leichter gelingt als die des *rac.* Sparteins.

Experimenteller Teil.

Spaltung des *d,l*-Oxysparteins.

l-Oxyspartein. 0,439 g synthet. *d,l*-Oxyspartein (Schmp. 112°) wurden zur Herstellung des Bitartrats mit 0,279 g *d*-Weinsäure in absol. Methylalkohol versetzt. Aus zirka 15 ccm Lösung fielen beim Stehen im Eisschrank 0,139 g kristallis. Bitartrat aus. Büschelartig angeordnete Prismen, die bei 239° u. Zers. schmolzen. Die Mutterlaugen wurden stark eingeengt, es kristallisierten weitere Mengen von *l*-Oxysparteind-bitartrat aus. Durch Umlösen aus Methanol wurde der Schmp. des Salzes auf 240° erhöht.

$C_{19}H_{30}O_7N_2$. Ber. C 57,26, H 7,59. Gef. C 57,27, H 7,67.

Zur Darstellung der freien Base wurde die wäßr. Lösung des Bitartrats mit KOH zerlegt und das *l*-Oxyspartein mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Umlösen aus Petroläther lag der Schmp. bei 87°. Der Mischschmp. mit aus *l*-Spartein hergestelltem Oxyspartein lag bei der gleichen Temp. Auch die Drehung bewies das Vorliegen von *l*-Oxyspartein.

$\alpha_D^{18} = -0{,}41°$ (absol. Äthylalkohol, $c = 8{,}2$, 0,5-dm-Rohr);

$[\alpha]_D^{18} = -10{,}00°$ (*l*-Oxyspartein: $[\alpha]_D^{18} = -10{,}04°$).

d-Oxyspartein. Die auf 1 ccm eingeengte Mutterlauge des *l*-Oxyspartein-*d*-bitartrats wurde tropfenweise mit Äther versetzt, worauf bald eine Abscheidung von gut ausgebildeten, großen Kristallen erfolgte. Durch weitere fraktionierte Fällung mit Äther wurden insgesamt 0,268 g Salz erhalten, das nach Umlösen aus wenig Methylalkohol-Äther be

02° schmolz. Der Mischschmp. mit *l*-Oxyspartein-*d*-bitartrat gab eine tarke Depression, es lag also das diastereomere Salz, *d*-Oxyspartein--bitartrat, vor.

Die Base wurde wie oben aus dem Bitartrat gewonnen. Schmp. ach dem Umlösen aus Petroläther 87°, den gleichen Schmp. zeigte es n Gemisch mit *d*-Oxyspartein.[2] Mit gleichen Teilen *l*-Oxyspartein emischt, wurde wieder der Schmp. des Racemats (112°) erhalten.

Drehung: $\alpha_D^{18} = +0{,}80°$ (absol. Äthylalkohol, $c = 15{,}0$, 0,5-dm-Rohr);
$[\alpha]_D^{18} = +10{,}66°$.

Elektrolytische Reduktion des *d*- und *l*-Oxysparteins.

d-Spartein. Die zur elektrolytischen Reduktion verwendete Apparatur t von *E. Späth* und *F. Breusch*[7] genau beschrieben worden. Während aber ort das größere becherförmige Bleigefäß als Kathode verwendet wird, aben wir, um bei den geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen ute Ausbeuten zu erzielen, das kleinere Bleigefäß mit einem Durchmesser on 30 mm,[8] das in einem Tondiaphragma steht und innen mit fließendem Vasser gekühlt wird, als Kathode geschaltet. Es wurde zuerst in 50%iger chwefelsäure mit PbO_2 überzogen (formiert), dann wurden 0,149 g *d*-Oxypartein in 10 ccm 50%iger Schwefelsäure gelöst und im Tondiaphragma n der Bleikathode elektrolytisch reduziert. Bei einer Stromstärke von urchschnittlich 26 A und einer Stromdichte von 0,64 A/qcm wurde 15 Stdn. lektrolysiert. Die Kathodenoberfläche wurde nach 7 Stdn. frisch formiert, ie Leitfähigkeitsänderungen in den Elektrodenräumen wurden durch Zusatz on konz. Schwefelsäure in den Kathodenraum und von Wasser in den nodenraum ausgeglichen. Nach Beendigung der Reduktion wurde die athodenflüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und mit aOH stark alkalisch gemacht. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillaon ging das *d*-Spartein rasch über. Das Destillat wurde mit verd. HCl ngesäuert und zur Trockene eingedampft. Der Eindampfrückstand wurde it wäßriger KOH versetzt und die Lösung mit Äther extrahiert. Der ölige therrückstand wurde bei 0,1 Torr und 100 bis 110° (Luftbadtemp.) destilliert. ie Ausbeute an Destillat betrug 60% d. Th. Das aus Äthylalkohol umlöste Dipikrat schmolz bei 206° u. Zers. und gab mit *d*-Sparteindipikrat eine Erniedrigung des Schmp. Die Drehung entsprach der des *d*-Sparteins.

$\alpha_D^{18} = +0{,}66°$ (absol. Äthylalkohol, $c = 8{,}1$, 0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{18} = +16{,}3°$.

Das synthetische *l*-Oxyspartein wurde in gleicher Weise zu *l*-Spartein duziert. Dipikrat: Schmp. 205 bis 206° u. Zers. Der Mischschmp. mit Sparteinpikrat lag bei der gleichen Temp.

Drehung: $\alpha_D^{18} = -0{,}73°$ (absol. Äthylalkohol, $c = 8{,}88$, 0,5-dm-Rohr);
$[\alpha]_D^{18} = -16{,}44°$ (für *l*-Spartein angegeben: $= -16{,}3°$).

---

[7] Mh. Chem. **50**, 351 (1928).

[8] Das von uns als Anode verwendete Bleigefäß hatte einen Durchmesser on 85 mm.

Elektrolytische Reduktion des 10,17-Dioxosparteins.

0,210 g Dioxyspartein[3] wurden in 10 ccm 50%iger Schwefelsäure gelöst und wie oben beschrieben elektrolytisch reduziert. Die Stromdichte an der Kathode betrug 0,66 A/qcm. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde *d,l*-Spartein in Form des Chlorhydrats gewonnen (0,097 g). Das daraus erhaltene *d,l*-Spartein wurde als Pikrat (Schmp. 206° u. Zers.) und als Pikrolonat identifiziert. Das Pikrolonat wurde in Äthanol dargestellt und aus viel Äthanol umgelöst. Schmp. 222° u. Zers.

$C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2\,C_{10}H_8O_5N$. Ber. N 18·37. Gef. N 18·39.

Aus der alkalischen Lösung wurde nach der Wasserdampfdestillation durch Ätherextraktion Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Teilweise war auch Aufspaltung zur Aminosäure eingetreten, die in üblicher Weise über den Ester wieder in das 10,17-Dioxospartein übergeführt wurde.

Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Chlor und Schwefelwasserstoff.

Von

P. W. Schenk und **Sabine Sterner.**

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 23. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1948.)

Erstaunlicherweise sind unsere Kenntnisse über das Verhalten zweier o häufig verwendeter Gase, wie Chlor und Schwefelwasserstoff, zueinander außerordentlich dürftig. Nicht nur der Verlauf der Reaktion zwischen diesen beiden Partnern ist völlig unbekannt, sondern auch sogar die Angaben über die Produkte der Umsetzung weichen stark voneinander ab. *H. Rose*[1] fand, daß die beiden Gase unter Schwefelabscheidung miteinander reagieren und daß in wäßrigem Medium auch noch Schwefelsäure gebildet wird. *M. Berthelot*[2] kam auf Grund eines Vergleiches der Bildungswärmen der Halogenwasserstoffe und des Schwefelwasserstoffs zu dem Schluß, daß die Halogene in der Reihenfolge Chlor, Brom und Jod aus H_2S Schwefel in Freiheit setzen würden, was er durch Versuche bestätigt fand. Darüber hinaus beobachtete er in Abwesenheit von Wasser Bildung von Schwefelchlorür. H. *Vollberg*[3] schlug die Umsetzung des H_2S mit Chlor zur Gewinnung von Schwefel und Schwefelchlorür aus H_2S vor.

Im Hinblick auf diese überaus spärlichen Angaben erschien eine erneute Untersuchung der Reaktion geboten. Mit dem Eintreten folgender Umsetzungen konnte gerechnet werden:

$$Cl_2 + H_2S = 2\,HCl + S_{rh} + 41{,}4\ \text{cal}, \qquad (1)$$

$$Cl_2 + H_2S = HSCl + HCl \qquad (2)$$

---

[1] *H. Rose*, Pogg. Ann. **47**, 161 (1839).
[2] *M. Berthelot*, C. R. Acad. Sci. Paris **87**, 667 (1878).
[3] D. R. P. 365681, ausg. 21. 12. 1922.

$$2\,Cl_2 + H_2S = 2\,HCl + SCl_2 + 58\ cal, \quad (3)$$

$$3\,Cl_2 + 2\,H_2S = 4\,HCl + S_2Cl_2 + 97\ cal. \quad (4)$$

Die für die einzelnen Reaktionen angegebenen Wärmetönungen sind aus den hinsichtlich der Bildungswärmen der Schwefelhalogenide ziemlich unsicheren Literaturangaben[4] berechnet. Sie lassen jedoch insbesondere das Eintreten der Reaktion (3) erwarten. Bezüglich der Reaktion (2) läßt sich nichts aussagen, da eine Verbindung HSCl bislang noch unbekannt ist. Versuche in Gegenwart von Wasser sind bei den vorliegenden Untersuchungen nicht mit einbezogen worden wegen der Kompliziertheit der Reaktion der Schwefelhalogenide mit diesem. Es wurde in allen Fällen vielmehr mit sorgsam getrockneten Gasen gearbeitet.

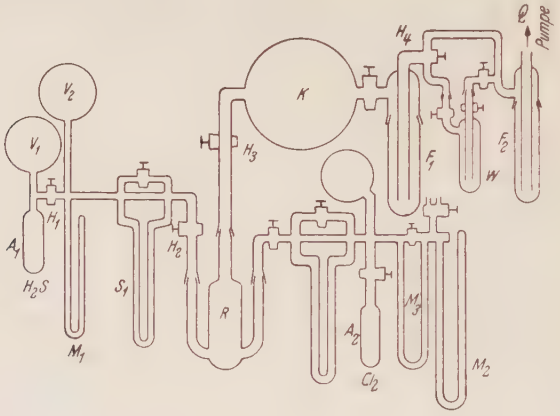


Abb. 1.

Versuchsteil.

Schwefelwasserstoff wurde einem Kipp entnommen, mit H_2O, KSH und $CaCl_2$ gewaschen bzw. getrocknet und in fl. Luft eingefroren. Chlor wurde einer Bombe entnommen und nach dem Trocknen mit H_2SO_4 konz. gleichfalls eingefroren. Beide Gase wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt und endlich in den Vorratsampullen der Apparatur erneut eingefroren.

Nachdem durch einige orientierende Vorversuche in einer vereinfachten Apparatur festgestellt worden war, daß Chlor und Schwefelwasserstoff auch bei großem Überschuß an letzterem ohne sichtbare Schwefelabscheidung miteinander reagieren und daß als Umsetzungsprodukt einzig eine Flussigkeit auftritt, die als ein Schwefelhalogenid erkannt wurde, wurden die endgültigen Versuche in der im folgenden beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Wirkungsweise dieser Apparatur war folgende: Der in A_1 eingefrorene H_2S wird mit einem Temperaturbad erwärmt, bis das Hg-Manometer M_1 den

[4] *Landolt-Börnstein*, Tabellen.

wünschten Druck (250 mm), bei dem der Strömungsmesser S_1 geeicht orden war, zeigte. Mit Hilfe der Hähne H_1 und H_2 konnte der Druck im ilfsvolumen V_2 und die Strömungsgeschwindigkeit (14 ccm/Min., bezogen uf Normalbedingungen), mit der das Gas in das Mischgefäß R strömte, nreguliert werden. In gleicher Weise wurde mit dem Chlor verfahren, as sich in A_2 befand. Hier wurde nur die Vorsichtsmaßregel ergriffen, daß wischen Hg-Manometer M_2 und Chlorgefäß A_2 als Nullinstrument ein Brom-aphthalinmanometer M_3 geschaltet wurde, um eine Verschmutzung des anometers M_2 zu verhüten. Der Druck, bei dem hier der Strömungsmesser S_2 eeicht war, betrug 100 mm. Das abnehmbare Mischgefäß R stand über nen Hahn H_3 mit einem etwa 5 Liter fassenden Kolben K in Verbindung, on dem aus er über eine Schliffalle F_1 und einen Zweiweghahn H_4 entweder rekt nach F_2 oder in eine abnehmbare Wägefalle W strömen konnte. Die anze Apparatur konnte von Q aus mit einer Hg-Pumpe evakuiert werden. er Gang des Versuchs war so, daß zunächst die Wägefalle W gewogen und mn auf — 100° bzw. — 80° gekühlt wurde. Nun wurde bei nach F_2 ge-haltetem Hahn H_4 die Strömungsgeschwindigkeit von H_2S und Cl_2 ein-eguliert (14 ccm/Min.). Jetzt wird H_4 nach der Wägefalle W umgestellt nd 10 Min. später wieder zurückgeschaltet und die Hähne der Wägefalle eschlossen. Diese wird, nachdem sie Zimmertemperatur angenommen hat, ewogen und anschließend wird zur Analyse des Reaktionsproduktes alkali-hes H_2O_2 eingesaugt. Der hierbei noch nicht restlos oxydierte Schwefel urde mit rauchender HNO_3 in Sulfat übergeführt. Zuerst wird das Cl ie üblich als AgCl gefällt und gewogen. Hernach wird im Filtrat das Sulfat it Bariumnitrat als $BaSO_4$ gefällt. Der durch die Fällung in salpetersaurer ösung bedingte Fehler konnte vernachlässigt werden. Bei der Versuchszeit on 10 Min. strömten 140 ccm jedes Gases durch das Mischgefäß entsprechend 2 mol. Zur Reaktion kamen mithin 211 mg H_2S und 441 mg Cl.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle wieder-egeben. In der zweiten Spalte sind die Temperaturen des Misch-efäßes R angegeben, die durch ein untergeschobenes Metallbad definiert aren. Sie waren, wie erkennbar, ohne Einfluß auf den Reaktionsablauf. araus ist zu schließen, daß die Reaktion sich offenbar nicht an der

Tabelle 1.

Nr.	Temperatur		Rk-Prod. in mg	mg Cl	mg S	S : Cl
	von R	von W				
I	20°	— 100°	61,0	38,2	18,5	1 : 1,86
II	20°	— 100°	257,0	175,7	80,7	1 : 1,96
III	150°	— 100°	6,8	—	—	
IV	300°	— 100°	103,8	53,4	48,5	1 : 1
V	350°	— 100°	296,8	196,7	94,2	1 : 1,9
VI	400°	— 100°	246,4	168,2	77,9	1 : 2
VII	20°	— 80°	—	—	—	—

ereinigungsstelle der beiden Gase, sondern erst in dem Kolben K voll-eht, der im allgemeinen Zimmertemperatur hatte. Die bei Vers. VII ngewendete Temperatur der Wägefalle W von — 80 genügte offenbar

nicht, um das Reaktionsprodukt in ihr zurückzuhalten. Man erkennt, daß die Reaktion ziemlich rasch verläuft. Zum vollständigen Umsatz nach der weiter unten gegebenen Gleichung hätten etwa 320 mg Reaktionsprodukt gebildet werden müssen. Bei Vers. V hat demnach ein Umsatz von etwa 95% stattgefunden. Abgesehen von Vers. IV verhalten sich S : Cl im Reaktionsprodukt wie annähernd 1 : 2, woraus zu schließen ist, daß das Reaktionsprodukt SCl_2 ist und die Reaktion sich entsprechend der Gl. (3)

$$2\,Cl_2 + H_2S = 2\,HCl + SCl_2$$

vollzieht. Da wir mit einem doppelten Überschuß an H_2S arbeiteten, der Mischgefäß und Wägefalle unverändert verließ, sind wir sicher, daß obige Gleichung den Reaktionsverlauf qualitativ richtig wiedergibt. Der abweichende Befund von Vers. IV mag darin seine Deutung finden, daß naturgemäß zu erwarten ist, daß SCl_2 mit H_2S reagiert und so eine Anreicherung an Schwefel im Rk-Produkt eintreten kann. Diese Erwartung konnte durch einen Versuch erhärtet werden. Durch Einleiten von H_2S in SCl_2 entsteht in der Tat S_2Cl_2, wie durch Analysen vor und nach dem Einleiten des H_2S in besonderen Versuchen erwiesen werden konnte. Diese Reaktion mag etwa durch Gl. (5) wiederzugeben sein.

$$H_2S + 3\,SCl_2 = 2\,HCl + 2\,S_2Cl_2. \qquad (5)$$

Für eine Annahme, es sei bei Vers. IV eine Verbindung HSCl gebildet worden, die ja auch das Verhältnis S : Cl = 1 : 1 ergeben würde, liegt keine Veranlassung vor. Man kann erwarten, daß etwa primär gebildetes HSCl nach

$$SCl_2 + HSCl = S_2Cl_2 + HCl \qquad (6)$$

unter Bildung von Schwefelchlorür verschwinden würde.

Um etwas über die Geschwindigkeit der Reaktion zu erfahren, sowie über die Temperatur, bei der sie einsetzt, wurden folgende Versuche angestellt:

Zunächst wurde der Kolben K mit 250 mm Cl_2 gefüllt. Hernach ließ man bis zu einem Druck von 483 mm H_2S einströmen. Die grüne Farbe des Chlors verschwand, der Kolben erwärmte sich merklich (am stärksten in seiner unteren Hälfte) und die Wände bedeckten sich mit öligen Tröpfchen einer braunroten Flüssigkeit. Arbeitete man umgekehrt, indem man das Chlor zum H_2S treten ließ, so verlief die Reaktion in gleicher Weise, ohne daß Abscheidung von Schwefel beobachtet werden konnte. In einem weiteren Versuch wurde der ganze Kolben K in Eiswasser gebettet und das Fortschreiten der Reaktion manometrisch zu verfolgen gesucht, da ja bei der Kondensation des SCl_2 entsprechend Gl. (3) eine Volumkontraktion von 3 auf 2 Vol. stattfindet. Es zeigte sich, daß auch bei der Temperatur des schmelzenden Eises die Reaktion noch immer rascher erfolgt, als daß sie manometrisch in dieser einfachen

Veise zu verfolgen wäre. Eine Analyse des bei diesem Versuche gebildeten nd in einem Ansatz des Kolbens *K* gesammelten Schwefelhalogenids rgab das Verhältnis von $2 : Cl = 2 : 1$. Da hier mit einem großen H_2S-Überschuß gearbeitet worden war und dieser genügend Zeit zur Reaktion ehabt hatte, war dieses Ergebnis zu erwarten.

Diese rasche Umsetzung von H_2S und Cl_2 unter Bildung von Schwefelhalogeniden läßt sich in einem einfachen Vorlesungsversuch demonstrieren. Man leitet in einem einige Liter fassenden, dreifach tubulierten Rundkolben trockenes Chlor und trockenen Schwefelwasserstoff zusammen. Alsbald bedecken sich die Wände des Kolbens mit öligen Tröpfchen.

Die Reaktion des Schwefelwasserstoffs mit Chlor verläuft den vorliegenden Ergebnissen nach analog der mit Sauerstoff. Auch diese verläuft primär, nach *Emanuel*, *Pavlov* und *Semenoff*[5] nicht unter Schwefelabscheidung, sondern unter Bildung von Schwefelmonoxyd SO entsprechend

$$H_2S + O_2 = H_2O + SO,$$

was ganz dem oben mitgeteilten Verlauf der Reaktion mit Chlor entspricht.

Zusammenfassung.

Die Umsetzung zwischen Chlor und Schwefelwasserstoff verläuft auch bei Überschuß an letzterem zunächst entsprechend der Gleichung:

$$H_2S + 2\,Cl_2 = SCl_2 + 2\,HCl.$$

Erst durch weitere Umsetzung des so gebildeten Schwefeldichlorids mit Schwefelwasserstoff werden schwefelreichere Schwefelchloride gebildet.

[5] *U. M. Emanuel*, *D. S. Pavlov* und *N. N. Semenoff*, C. R. (Doklady), Acad. Sci. USSR. **28** (NS 8), S. 618.

Über die Reaktionslinien im System Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure, Jod.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 2. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

A. Einleitung.

Vor etwa eineinhalb Jahrzehnten hat, in Verfolg vorausgehender Arbeiten,[1] *W. C. Bray* und seine Schule[2] der Kinetik des im Titel genannten Systems besondere Aufmerksamkeit zugewendet. Es war insbesondere *H. A. Liebhafsky*,[2] der in einer Reihe eingehender und vorzüglicher Studien die Reaktionslinien darzulegen versuchte, die zu den beiden H_2O_2-Reaktionen, der Reduktion von Jodsäure zu Jod:

$$2\,HJO_3 + 5\,H_2O_2 \rightarrow J_2 + 6\,H_2O + 5\,O_2 \qquad (I)$$

und der Oxydation von Jod zu Jodsäure:

$$J_2 + 5\,H_2O_2 \rightarrow 2\,HJO_3 + 4\,H_2O \qquad (II)$$

führen. Es gelang dies nur teilweise. Und rückschauend kann wohl gesagt werden, daß es damals in der Tat kaum möglich war, angesichts dieses vielgestaltigen Reaktionenspiels die Reaktionsfäden in allen ihren Verwicklungen herauszufinden, die sich zu den beiden genannten Umsetzungen verbinden. In numerisch quantitativer Weise ist dies auf Grund des bisherigen experimentellen Materials wohl auch heute noch nicht möglich: nicht nur, weil wegen der großen Verschiedenheit der Ablaufgeschwindigkeit von (I) und (II) sehr verschiedene Versuchstemperaturen seinerzeit gewählt werden mußten, so daß sich ohne allzu

[1] *W. C. Bray*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1262 (1921).

[2] *W. C. Bray* und *H. A. Liebhafsky*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 38 (1931). — *W. C. Bray* und *A. L. Caulkins*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 44 (1931). — *H. A. Liebhafsky*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 896, 2074 (1931). — S. auch *W. C. Bray* und *H. A. Liebhafsky*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3580 (1930).

roße Willkür die Koeffizienten nicht auf gleiche Temperatur beziehen ssen, sondern insbesondere auch deshalb, weil einzelne Reaktionslinien, dem Reaktionsgetriebe gewissermaßen untergehend, womöglich einer iheren Isolierung bedürfen, um ihre Kinetik in gesicherter, quantitativer eise durchblicken zu können. Wenn ich trotzdem im folgenden verıche, den Reaktionslinien nachzugehen und mancherlei Zusammenänge aufzuzeigen, unbeschadet der derzeitigen Prüfbarkeit an Hand er Literatur, so geschieht dies, weil dieses System mir geeignet erscheint, echanismen zu diskutieren, die einer Verallgemeinerung fähig sein önnten.

B. Theoretische Gesichtspunkte.

Der von *Haber*[3] gedeutete, inzwischen experimentell verifizierte[4] echanismus der Wirkungsweise von Wasserstoffsuperoxyd, einerseits s Oxydationsmittel, andererseits als Reduktionsmittel, stellt wohl en bedeutungsvollsten Beleg dar für jene Reaktionsweise, die unter er Bezeichnung „electron transfer" zusammengefaßt wird, und die für xydationen und Reduktionen wahrscheinlich allgemein charakteristisch t. „The single basic idea (der Theorie über die Wirkungsweise von $_2O_2$[5]) is that the hydrogen peroxide molecule is never simultaneously ttacked by two monovalent reagents, nor by a bivalent reagent, whether ıe material is oxidized to oxygen or reduced to water: instead there monovalent change transforming the peroxide into one of the radicals O_2 or HO."[6]

Eine Folgerung scheint mir naheliegend, ja unabweislich: Da sowohl er oxydative als auch der reduktive Elektronübergang lediglich hrittweise erfolgt, so muß offenbar der *Partner* des Wasserstoffsuperxyds einer solchen schrittweisen Abgabe oder Aufnahme von Elektronen hig sein. Diese Schlußfolgerung scheint mir, nun auch in Wechselirkung mit H_2O_2, jenen Mechanismus zu stützen, den ich kürzlich[7] r die Reaktion zwischen Jodsäure (Halogensauerstoffsäure) und Jodion Halogenion) darzulegen versuchte. Ihm liegt die Auffassung zugrunde, ıß Jodsäure (Halogensauerstoffsäure) als Jodoxyhydroxyd (Halogen-

[3] *F. Haber* und *R. Willstätter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2844 (1931). — *Haber* und *J. Weiß*, Naturwiss. **20**, 948 (1932); Proc. Roy. Soc. [London], **147**, 332 (1934).

[4] Verifiziert im Hinblick auf die Fähigkeit von H_2O_2, auf dem Wege von H-Anlagerung zu polymerisieren. *M. G. Evans* und Mitarbeiter, *Baxendale*, *ywater*, *Kilham*, *Park*, Trans. Faraday Soc. **42**, 155, 668, 675 (1946); J. em. Soc. London **1947**, 266.

[5] Oxydativ: $H_2O_2 + e \rightarrow OH^- + OH$; reduktiv: $HO_2^- \rightarrow HO_2 + e$.

[6] *F. Haber* und *J. Weiß*, l. c.

[7] Mh. Chem. **79**, 178 (1948).

oxyhydroxyd[8]) zu reagieren vermag.[9] Die schrittweise Aufnahme oder Abgabe von Elektronen erfolgt dann über Jodoxy- bzw. Jodkation (Halogenoxy- bzw. Halogenkation), das mit dem Anion der entsprechenden Halogensauerstoffsäure im Gleichgewicht steht:

$$JO_\nu^- \rightleftarrows JO_{\nu-1}^+ + O^= \rightleftarrows J^{(2\nu-1)+} + \nu\, O^=; \qquad K_\nu.$$

$$K_\nu = \frac{[JO_{\nu-1}^+]}{[JO_\nu^-]\,[H^+]^2} = \frac{[J^{(2\nu-1)+}]}{[JO_\nu^-]\,[H^+]^{2\nu}}.^{10}$$

$$\nu = 1,\ 2,\ 3,\ 4.$$

Im Sinne dieser Auffassung, also vom Standpunkte des metallisch-metalloiden Charakters des Elementes Jod, wird im folgenden versucht, den Mechanismus zu entwickeln, der bei der Umsetzung zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure und Jod zu den Reaktionen (I) und (II) führt und weiterhin zu katalytischer Zersetzung von H_2O_2:

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2. \qquad \text{(III)}$$

Von weiteren Gleichgewichten liegt in dem in Rede stehenden System vor:

$$H_2O_2 \rightleftarrows HO_2^- + H^+ \,^{11}\rightleftarrows O_2^= + 2\,H^+; \qquad K_s,\ K_s',$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \rightleftarrows O^= + 2\,H^+; \qquad K_w,\ K_w',^{10}$$

nicht aber, von Sonderfällen abgesehen,[12]

$$J_2 \rightleftarrows J^+ + J^-.^{13}$$

C. Brutto-Reaktionslinien.

Von Zwischenverbindungen, also Molekülgattungen, die in (I) und (II) nicht auftreten, müssen jene kinetisch maßgeblich sein, in denen sich die Reaktionslinien „gabeln". Man erkennt aus den vorstehenden Bemerkungen, daß dies hier für *zwei* Zwischenverbindungen gelten muß, für das Jodkation J^+ und für das Jodanion J^-. Im Jodkation kreuzen sich alle jene Reaktionslinien, die oxydierend von Jod zu Jodat und

[8] Man durfte kaum fehlgehen, in dieser Base das Hydrolysenprodukt des betreffenden Halogenkations zu sehen.

[9] Dies mag gleicherweise für alle Oxydationsstufen des Jods gelten; für HJO [unterjodige Säure; Jod(mono)hydroxyd] ist diese Auffassung geläufig.

[10] Diese Gleichgewichte seien weiterhin im einzelnen nicht angeschrieben.

[11] *R. A. Joyner*, Z. anorg. allg. Chem. **77**, 103 (1912).

[12] S. S. 133.

[13] Der einheitlichen Darstellung halber sei die Hydrolysekonstante von Jod, K_H, durch dessen Dissoziationskonstante K_J („Jodjodid") ersetzt:

$$K_J = \frac{[J^+]\,[J^-]}{[J_2]} = \frac{K_{JOH}}{K_w}\,K_H; \quad JOH \rightleftarrows J^+ + OH^-; \quad K_{JOH}.$$

duzierend von Jodat zu Jod führen. Es sind demgemäß, soweit ich he, nicht weniger als sieben Brutto-Reaktionslinien, die um J^+ konrrieren, vier [(1) bis (4)] J^+ liefernd, drei [(1), (5), (6)] J^+ verbrauchend. e seien in doppelter Weise zusammengefaßt, einerseits [(1*) bis (6*)] it J_2, andererseits [(1) bis (6)], dem Mechanismus näherkommend, it J^+ als Partner, wobei Jodkation in (2) bis (6) in Form seiner Hydroxyds $OH)^{14a}$ geschrieben ist.

$$J_2 + H_2O \rightarrow HJ + HJO, \qquad (1^*)$$

$$2\,HJO_3 + 5\,H_2O_2 \rightarrow J_2 + 6\,H_2O + 5\,O_2, \qquad (2^*)\ [= (I)]$$

$$HJO_3 + 5\,HJ \rightarrow 3\,J_2 + 3\,H_2O, \qquad (3^*)$$

$$H_2O_2 + 2\,HJ \rightarrow J_2 + 2\,H_2O \qquad (4^*)$$

$$HJO + HJ \rightarrow J_2 + H_2O, \qquad (\bar{1}^*)$$

$$J_2 + H_2O_2 \rightarrow 2\,HJ + O_2, \qquad (5^*)$$

$$J_2 + 2\,H_2O_2 \rightarrow HJO_3 + HJ + H_2O, \qquad (6^*)$$

w.

$$J_2 \rightarrow J^+ + J^-, \qquad (1)$$

$$HJO_3 + 2\,H_2O_2 \rightarrow JOH + 2\,H_2O + 2\,O_2, \qquad (2)$$

$$HJO_3 + 2\,HJ \rightarrow 3\,JOH, \qquad (3)$$

$$H_2O_2 + HJ \rightarrow JOH + H_2O, \qquad (4)$$

$$J^+ + J^- \rightarrow J_2, \qquad (\bar{1})$$

$$JOH + H_2O_2 \rightarrow HJ + H_2O + O_2, \qquad (5)$$

$$JOH + 2\,H_2O_2 \rightarrow HJO_3 + 2\,H_2O. \qquad (6)$$

Von diesen sieben Reaktionen sind es fünf, die gleichzeitig auch die onkurrenz um J^- erkennen lassen, (1) und (5) als J^--Bildner, (1), (3), als J^--Verbraucher.

Ein Bild dieser wohl ungewöhnlich verschlungenen Reaktionsfäden ot Abb. 1 (S. 126).

D. Stöchiometrische Zusammenhänge.

Daß weder (I) noch (II) in strengem Sinne isolierbar ist, folgt unttelbar aus der unvermeidlichen Aufspaltung von J^+ in die Partnerhaft mit J^- zu J_2 gemäß (1) und mit H_2O_2 zu HJO_3 gemäß (6), im steren Falle in Zusammenhalt mit (2) und (5) zur Stöchiometrie (I) rend:

$$(I) = (\bar{1}^*) + 2 \cdot (2) + (5),$$

[14a] Im Zuge des Mechanismus sei JOH, nicht HJO geschrieben.

in letzterem Falle in Zusammenhalt mit (6) und (3) die Stöchiometrie (II)

$$(II) = \frac{5\cdot(6) + 2\cdot(1^*) + (3)}{2}$$ [14b]

liefernd.

Weiterhin aber führt eine dritte Aufspaltung von J^- in die Partnerschaft gleichfalls mit H_2O_2, aber gemäß (5) zu O_2 und HJ zu weiteren Bruttoreaktionen, die, wenn auch in sehr geringem Ausmaße, neben den Bruttohauptreaktionen untrennbar einhergehen; es sind dies in Zusammenhalt mit (2) die Reaktion

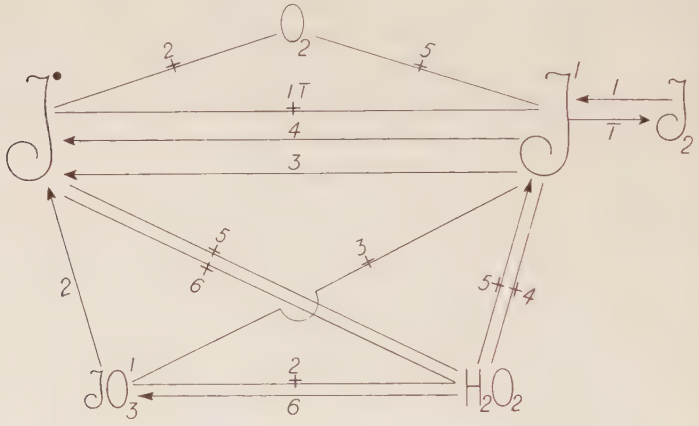


Abb. 1.

$$HJO_3 + 3\,H_2O_2 \rightarrow HJ + 3\,H_2O + 3\,O_2, \qquad (I^*)$$

$$(I^*) = (2) + (5),$$

in Zusammenhalt mit (1*) die Reaktion

$$J_2 + H_2O_2 \rightarrow 2\,HJ + O_2, \qquad (II^*)\ [= (5^*)]$$

$$(II^*) = (1^*) + (5),$$

die sogenannten *Induktionsreaktionen*, von denen (I*) die Reaktion (I), (II*) die Reaktion (II) begleitet.[15]

Soweit (I) und (II) gleichzeitig ablaufen, führen sie, bei der Gegenläufigkeit dieser beiden Umsetzungen, zu begleitender katalytischer Zersetzung von H_2O_2 nach (III):

[14b] Die einfachere Darstellung: (II) = (1*) + (4) + 2 (6) ist mit Rücksicht auf den Umstand vermieden, daß Reaktion (4) kinetisch stark zurücktritt (s. S. 127 und 132).

[15] Induktionsperioden, bemessen an Abweichungen von einer „gewünschten" Stöchiometrie, können wohl vom praktisch experimentellen Standpunkt begrenzt erscheinen, sind es aber natürlich nicht vom theoretischen Standpunkt.

$$(\mathrm{III}) = \frac{(\mathrm{I}) + (\mathrm{II})}{5} = \frac{4\cdot(2) + 2\cdot(5) + 5\cdot(6) + (3)}{10}.$$ [16]

Eine weitere unabhängige stöchiometrische Umsetzung[17] liegt in (4*) = (IV)] vor, jedoch aus numerischen Gründen zu so geringem Ausmaße, daß sie im allgemeinen außer acht gelassen werden kann.

E. Reaktionsmechanismen.

Die Mechanismen der im Abschnitte C zusammengefaßten Reaktionslinien sind vielfach durch gesonderte Untersuchungen festgelegt. (1*), [(1)] und (1̄*), [(1̄)] bedürfen an dieser Stelle keiner Erörterung,[18] den Mechanismus von (3*), [(3)] versuchte ich kürzlich[7] darzulegen, jener von (4*), [(4)] und (5*), [(5)] ist seit langem bekannt.[19]

Den Mechanismen von (2*), [(2)] und (6*), [(6)] seien jene Anschauungen zugrunde gelegt, die ich in Abschnitt B vorausschickte. Demnach verläuft die *Reduktion von Jodat zu Jod*, das ist zu Jodkation, über die Stufen:

$$\underline{JO_2^+ + HO_2^- \rightarrow JO_2 + HO_2} \rightarrow JO_2^- + H^+ + O_2;$$ [20] $\varkappa_2'$, [21]

hiezu parallel:

$$\underline{JO_2^+ + O_2^= \rightarrow JO_2 + O_2^-} \rightarrow JO_2^- + O_2;$$ $\varkappa_2$, [21]

und in weiterer Folge:

$$JO^+ [22] + HO_2^- \rightarrow JO + HO_2 \rightarrow JO^- + H^+ + O_2,$$ [23]

$$JO^- \rightleftarrows J^+ + O^=,$$

und entsprechend die *Oxydation von Jod*, das ist von Jodkation, *zu Jodat*:

$$\underline{J^+ + H_2O_2 \rightarrow J^{2+} + OH^- + OH} \rightarrow J^{3+} + 2\,OH^-,$$ $\varkappa_6$

$$J^{3+} + H_2O_2 \rightarrow J^{4+} + OH^- + OH \rightarrow J^{5+} + 2\,OH^-,$$

$$J^{5+} + 3\,H_2O \rightarrow HJO_3 + 5\,H^+.$$ [24]

---

[16] (1), (1̄) heben sich wohl stöchiometrisch, keineswegs aber kinetisch heraus; s. auch S. 128 u. 133.

[17] Die Wahl unter den möglichen stöchiometrischen Kombinationen ist natürlich stets einer gewissen Willkür unterworfen.

[18] S. Anm. 36.

[19] S. Anm. 33 und 34.

[20] Die geschwindigkeitbestimmenden Schritte sind unterstrichen.

[21] Die nebenstehenden Bezeichnungen bedeuten den Geschwindigkeitskoeffizienten.

[22] S. Abschnitt B, Anm. 10.

[23] Die hier gewiß gleichfalls mögliche $O_2^=$-Reaktion ist nicht mit angeschrieben.

[24] Die Hydrolyse von J^{5+} ist bruttogemäß eingesetzt.

F. Kinetische Beziehungen.

Für die Geschwindigkeiten[25] v_1 bis v_6 der Teilreaktionen (1) bis (6) ergibt sich:

$$v_1 = k_1 [J_2],$$

$$v_{1'} = \bar{\varkappa}_1 [J^+] [J^-] = \bar{\varkappa}_1 K_{JOH} \frac{[JOH]}{[OH^-]} [J^-] = \bar{\varkappa}_1 \frac{K_{JOH}}{K_w} [HJO] [H^+] [J^-] =$$

$$= \bar{k}_1 [HJO] [H^+] [J^-],$$

$$v_2 = [JO_2^+] (\varkappa_2' [HO_2^-] + \varkappa_2 [O_2^=]) =$$

$$= K_3{}^{26} [JO_3^-] [H^+]^2 \left(\varkappa_2' K_s \frac{[H_2O_2]}{[H^-]} + \varkappa_2 K_s' \frac{[H_2O_2]}{[H^+]^2} \right) =$$

$$= [JO_3^-] [H_2O_2] (k_2 + k_2' [H^+]),^{27}$$

$$v_3 = [JO_3^-] [H^+]^2 [J^-] (k_3 + k_3' [J^-] + k_3'' [J_3^-]),$$

$$v_4 = (k_4 + k_4' [H^+]) [H_2O_2] [J^-],$$

$$v_5 = [J^+] (\varkappa_5 [HO_2^-] + \varkappa_5' [O_2^=]) = K_{JOH} \frac{[JOH]}{[OH^-]} \left(\varkappa_5 K_s \frac{[H_2O_2]}{[H^+]} + \right.$$

$$\left. + \varkappa_5' K_s' \frac{[H_2O_2]}{[H^+]^2} \right) - [H_2O_2] [HJO] \left(\frac{K_{JOH}}{K_w} \varkappa_5 K_s + \right.$$

$$\left. + \frac{K_{JOH}}{K_w} \varkappa_5' K_s' \frac{1}{[H^+]} \right) = [H_2O_2] [HJO] \left(k_5 + \frac{k_5'}{[H^+]} \right),^{28}$$

$$v_6 = \varkappa_6 [J^+] [H_2O_2] = \varkappa_6 K_{JOH} \frac{[JOH]}{[OH^-]} [H_2O_2] =$$

$$= \varkappa_6 \frac{K_{JOH}}{K_w} [H_2O_2] [H^+] [HJO] = k_6 [H_2O_2] [H^+] [HJO].$$

Diese Beziehungen geben die Grundlage für die zeitliche Änderung der Konzentrationen der einzelnen Molgattungen. Es sind deren sechs, H_2O_2, JO_3^-, J_2, O_2, J^-, HJO; die Konzentrationen der beiden letztgenannten Zwischenstoffe werden im folgenden mit ζ und η bezeichnet.

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = 2 v_2 + v_4 + v_5 + 2 v_6,$$

$$-\left(\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_{\text{Katalyse}} = 2 [(v_2 + v_6) - (|v_2 - v_6|)] + [(v_4 + v_5) - (|v_4 - v_5|)],$$

$$\frac{d(JO_3^-)}{dt} = -v_2 - v_3 + v_6,$$

[25] Bezogen auf die Zahl der in der Zeiteinheit (Minuten) vor sich gehenden „Reaktionslinien", wie sie in (1) bis (6), S. 125, angeschrieben sind; Konzentrationen in mol/l.

[26] S. Abschnitt B.

[27] *H. A. Liebhafsky*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2074 (1931).

[28] *E. Abel*, Z. physik. Chem. **136**, 161 (1928).

[29] Bei der großen Verdünnung von J^- kann die Bildung von J_3^- unberücksichtigt bleiben.

$$\frac{d(J_2)}{dt} = -v_1 + v_{\bar{1}},$$

$$\frac{d(O_2)}{dt} = 2v_2 + v_5,$$

$$\frac{d(J^-)}{dt} = \frac{d\zeta}{dt} = v_1 - v_{\bar{1}} - 2v_3 - v_4 + v_5,$$

$$\frac{d(HJO)}{dt} = \frac{d\eta}{dt} = v_1 - v_{\bar{1}} + v_2 + 3v_3 - v_4 - v_5 - v_6.$$

G. Quasistationäre Zustände der Zwischenprodukte.

Die im vorigen Abschnitt enthaltenen komplizierten kinetischen sammenhänge vereinfachen sich naturgemäß, wenn man die Haupt-ktionen (I), (II) und (III) innerhalb jenes Zeitraumes betrachtet, nerhalb dessen die Konzentrationen der intermediären Zwischen-odukte J^- und $J^+(JOH)$ sich praktisch nicht ändern, also einen asistationären Zustand (Index s) erreicht haben. Dies ist der Fall, wenn

$$\frac{d\zeta}{dt} \doteq 0, \qquad \frac{d\eta}{dt} \doteq 0,$$

o wenn

$$\Gamma_1 - \bar{\Gamma}_1 \zeta_s \eta_s - 2\Gamma_3 \zeta_s - 2\Gamma_3' \zeta_s^{2\,29} - \Gamma_4 \zeta_s + \Gamma_5 \eta_s = 0,$$

$$\Gamma_1 - \bar{\Gamma}_1 \zeta_s \eta_s + \Gamma_2 + 3\Gamma_3 \zeta_s + 3\Gamma_3' \zeta_s^2 + \Gamma_4 \zeta_s - \Gamma_5 \eta_s - \Gamma_6 \eta_s = 0,$$

$$\Gamma_1 = k_1 [J_2], \quad \bar{\Gamma}_1 = \bar{k}_1 [H^+],$$

$$\Gamma_2 = (k_2 + k_2' [H^+]) [JO_3^-] [H_2O_2],$$

$$\Gamma_3 = k_3 [JO_3^-] [H^+]^2, \quad \Gamma_3' = k_3' [JO_3^-] [H^+]^2,$$

$$\Gamma_4 = (k_4 + k_4' [H']) [H_2O_2],$$

$$\Gamma_5 = \left(k_5 + \frac{k_5'}{[H^+]}\right) [H_2O_2]$$

$$\Gamma_6 = k_6 [H_2O_2] [H^+].$$

s führt mit

$$\zeta_s = \frac{2\Gamma_2 - 2\Gamma_6 \eta_s + 5\Gamma_1 + \Gamma_5 \eta_s}{5\bar{\Gamma}_1 \eta_s + \Gamma_4}$$

eine Gleichung dritten Grades in η_s, die wegen der außerordentlichen fänglichkeit ihrer Koeffizienten hier nicht angeschrieben sei.

Zu einer einfacheren — „quadratischen" — Rechnungsweise gelangt n, wenn man

$$\Gamma_3 + \Gamma_3' \zeta_s = [JO_3^-] [H^+]^2 (k_3 + k_3' \zeta_s) = [JO_3^-] [H^+]^2 k_3^* = \Gamma_3^*$$

setzt und im Wege einer Annäherungsrechnung stufenweise zu

$$k_3^* = k_3 + k_3' \zeta_s$$

fortschreitet. Ein solches Verfahren ist erlaubt, da bei der Größenordnung von ζ_s und der numerischen Größe der Koeffizienten k_3 und k_3' der Zahlenwert der Geschwindigkeit der JO_3^-- J^--Reaktion nicht sehr wesentlich durch das additive Glied $k_3' \zeta_s$ beeinflußt ist.

Auf diese Weise erhält man durchsichtigere Beziehungen, die den Einfluß der Partnerkonzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend erkennen lassen:

$$\eta_s = \frac{A}{2C}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{4BC}{A^2}} - 1 - 1\right]$$

$$\zeta_s = \frac{\Gamma_1 + \Gamma_5 \eta_s}{2\Gamma_3^* + \Gamma_4 + \bar{\Gamma}_1 \eta_s}$$

$$A = \Gamma_2 + \frac{\Gamma_3^* (\Gamma_5 - 2\Gamma_6) - \Gamma_4 \Gamma_6}{\bar{\Gamma}_1},$$

$$B = \frac{\Gamma_2 (2\Gamma_3^* + \Gamma_4) + \Gamma_1 (5\Gamma_3^* + 2\Gamma_4)}{\bar{\Gamma}_1},$$

$$C = 2\Gamma_5 + \Gamma_6.$$

In extremen Fällen, charakterisiert durch hinreichend weites Ausmaß der durch die Ungleichung $\frac{4BC}{A^2} \gtrless 1$ angezeigten Größenverhältnisse, wird

$$\eta = \sqrt{\frac{B}{C}}, \quad \text{bzw.} \quad \eta = \frac{B}{A}.$$

Liegt der „Eintritt" des stationären Zustandes so nahe dem Zeitpunkte $t = 0$, daß die Anfangskonzentrationen a, b, c, h für H_2O_2, JO_3^-, J_2 und H^+ praktisch noch keine Änderung erfahren haben, so ergibt sich für die Anfangsgeschwindigkeiten, wenn mit $\zeta_{s,0}$ und $\eta_{s,0}$ die (stationäre) J - und HJO-Konzentration als Funktion der Anfangskonzentrationen bezeichnet wird:[30]

$$-\left(\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_{t=0} = a\left[2(k_2 + k_2' h) b + (k_5 + \frac{k_5'}{h} + k_6 h)\eta_{s,0}\right],$$

$$\left(\frac{d(JO_3^-)}{dt}\right)_{t=0} = -2(k_2 + k_2' h) a b - h(k_3^* b h \zeta_{s,0} - k_6 a \eta_{s,0}),$$

$$\left(\frac{d(J_2)}{dt}\right)_{t=0} = -k_1 c + \bar{k}_1 h (\zeta\eta)_{s,0},$$

$$\left(\frac{dO_2}{dt}\right)_{t=0} = a\left[2(k_2 + k_2' h) b + \left(k_5 + \frac{k_5'}{h}\right)\eta_{s,0}\right].$$

[30] Unter in den meisten Fällen durchaus angängiger Vernachlässigung von (4).

H. Geschwindigkeitskoeffizienten.

Es sind im Prinzip zwölf Geschwindigkeitskoeffizienten, die den eaktionsverlauf regeln. Von diesen ist bloß ein einziger, k_6, der der xydation von JOH zu HJO_3 durch H_2O_2, hier neu eingeführt; alle rigen sind in bezug auf ihre numerischen Werte in der Literatur viel-ch diskutiert worden. Am zuverlässigsten (25° C) sind wohl die Ge-hwindigkeitskoeffizienten k_2, k_2' ($H_2O_2 + JO_3^-$),[31] k_3, k_3', k_3'' ($JO_3^- + J^-$)[32] und k_4, k_4' ($H_2O_2 + J^-$)[33] bekannt; auch k_5, k_5' ($H_2O_2 + HJO$)[34] nd sichergestellt. Am wenigsten gesichert scheinen k_1 und daher[35] uch k_1 zu sein: hier werden erneute Untersuchungen Aufklärung zu ringen haben.[36]

Von den genannten Koeffizienten kann, wie bereits erwähnt, k_3'' nberücksichtigt bleiben; desgleichen, im Hinblick auf ihre numerischen erte, in weitem Bereiche k_4, k_4' und k_5', so daß es acht Koeffizienten nd, die das System maßgeblich beherrschen.

J. Kinetik der Reaktionen (I), (II) und (III).

Die Reaktionen (I), bzw. (II) werden nach praktischem Eintritt des ationären Zustandes jeweils um so angenäherter stöchiometrisch ver-

---

[31] Aus den Werten bei 50° und den Temperaturkoeffizienten (*H. A. iebhafsky*, l. c.) berechenbar.

[32] *E. Abel* und *F. Stadler*, Z. physik. Chem. **122**, 49 (1926). — *E. Abel* nd *K. Hilferding*, Z. physik. Chem. **136**, 186 (1928); daselbst auch ältere teratur.

[33] *H. A. Liebhafsky* und *A. Mohammad*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3977 933).

[34] *E. Abel*, l. c. — *H. A. Liebhafsky*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1792, 3499 932); **56**, 2369 (1934).

[35] $k_1/k_1 = K_H$.

[36] Ob der Mechanismus der Jodhydrolyse über $J_2 + H_2O$ oder aber, is mir wahrscheinlicher zu sein scheint, über die Hydrolyse von J^+ verläuft, uß dahingestellt bleiben. — k_1 ist, wie es scheint, wohl von annähernd überein. mmender Größenordnung, nicht aber — wenigstens unter Annahme norma- Temperaturabhängigkeit — von durchaus gleichem Betrage gefunden worden. h sehe im übrigen keine allzu große Schwierigkeit in einer allfälligen Ab-ngigkeit von k_1 von der Beschaffenheit des Substrats, selbstverständlich ter Wahrung der Konstanz der Gleichgewichtskonstante, bezogen auf e gleiche J^+-Form; man beachte, daß z. B. die H^+-Konzentrationen, bei nen k_1 erstmalig bestimmt wurde (*E. Abel*, l. c.) und jene, bei denen sich ige Reaktionen abspielen, um viele Zehnerpotenzen auseinanderliegen. - er Argumentation von *Liebhafsky* [J. Amer. chem. Soc. **56**, 2369 (1934)] rmag ich nicht zuzustimmen; die Zurückgreifung auf Gleichgewichte leichgewichtskonstanten) in der chemischen Kinetik ist stets nur eine näherung, da ja die Geschwindigkeit *im* Gleichgewichte Null ist. Diese näherung verliert ihre Berechtigung, wenn eine Verzweigungsreaktion

laufen (Index σ)[37a], je weitgehender gegenüber den sie zusammensetzenden Reaktionslinien das Ausmaß der sie begleitenden Umsetzungen vernachlässigbar ist; dies betrifft, wieder unter Außerachtlassung von (4), ad (I) die Reaktionen (1),[37b] (3), (6), ad (II) die Reaktionen (1), (2), (5).

Dann gilt für Stöchiometrie von (I):

$$\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)_\sigma \doteq -v_{\bar{1}} + v_5 \doteq 0, \text{ also } v_{\bar{1}} \doteq v_5,$$

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_\sigma \doteq v_2 - v_{\bar{1}} - v_5 \doteq 0, \text{ also } v_2 \doteq 2\,v_5,$$

mithin

$$-\left(\frac{d\,(H_2O_2)}{dt}\right)_\sigma \doteq \left(\frac{d\,(O_2)}{dt}\right)_\sigma \doteq 2\,v_2 + v_5 \doteq \frac{5}{2}\,v_2,$$

und daher

$$(v_{(I)})_\sigma = v_2 = -\left(\frac{d\,(JO_3^-)}{dt}\right)_\sigma = -\frac{2}{5}\left(\frac{d\,(H_2O_2)}{dt}\right)_\sigma = 2\left(\frac{d\,(J_2)}{dt}\right)_\sigma =$$

$$= \frac{2}{5}\left(\frac{d\,(O_2)}{dt}\right)_\sigma = (k_2 + k_2'\,[H^+])\,[JO_3^-]\,[H_2O_2].^{38}$$

Stöchiometrie von (II) schließt $\lim_{[H^+]=h} (\zeta\,\eta)_\sigma = 0$ in sich.

$$\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)_\sigma \doteq v_1 - 2\,v_3 \doteq 0, \text{ also } v_1 \doteq 2\,v_3,$$

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_\sigma \doteq v_1 + 3\,v_3 - v_6 \doteq 0, \text{ also } v_6 \doteq 5\,v_3,$$

mithin

$$-\left(\frac{d\,(H_2O_2)}{dt}\right)_\sigma \doteq 2\,v_6 \doteq 5\,v_1$$

und daher

$$(v_{(II)})_\sigma = v_1 = -\frac{1}{5}\left(\frac{d\,(H_2O_2)}{dt}\right)_\sigma = -\left(\frac{d\,(J_2)}{dt}\right)_\sigma = \frac{1}{2}\left(\frac{d\,(JO_3^-)}{dt}\right)_\sigma =$$

$$= k_1{}^{39}\,[J_2].$$

Dies ist die Beziehung, die *Bray* und seine Schule[2] in klarer Einsicht in dieses komplizierte System bereits vor einem Vierteljahrhundert zu finden bestrebt waren, aber in gesicherter Weise nicht zu finden vermochten; sie ist in der Tat experimentell wohl nur extrapolativ als Grenzwert zu erreichen:

vorliegt, also eine Aufteilung der Geschwindigkeiten zwischen der der fraglichen Reaktion und der einer langsam, meßbar verlaufenden.

[37a] Der Index σ beinhalte gleichzeitig den Index s.

[37b] Ausschaltbar durch den Kunstgriff der dauernden Entfernung des Jods (*H. A. Liebhafsky*, l. c.).

[38] *H. A. Liebhafsky*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 896 (1931).

[39] S. Anm. 36.

$$k_1 = \lim_{[H^+]\,(\zeta\eta)_\sigma \to 0} \left(- \frac{d \ln [J_2]}{dt} \right).$$

Wohl Reduktion, durch H_2O_2, von Jodsäure zu Jod, kaum aber Oxydation, durch H_2O_2, von Jod zu Jodsäure ist — praktisch — stöchiometrisch durchzuführen.

Im Falle, daß nach Eintritt des stationären Zustandes

$$\frac{d\,(JO_3^-)}{dt} = -v_2 - v_3 + v_6 = 0,$$

findet stöchiometrische Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd [Reaktion (III)] statt, aber keineswegs dauernd, sondern lediglich auf jene einzige H_2O_2-Konzentration beschränkt, die sich aus der Beziehung $\frac{(JO_3^-)}{dt} = 0$ berechnet.[40] In diesem Sonderfalle wird, wie sich aus den Stationaritätsbedingungen leicht ergibt, $v_1 = v_{\bar{I}}$, Jod steht mit seinen Hydrolyse- (Dissoziations-) Produkten im thermodynamischen Gleichgewicht; es ist der Übergang von Jodverbrauch zu Jodlieferung oder umgekehrt.

K. Kinetik der Induktionsreaktionen.

Die Kinetik der Induktionsreaktionen folgt leicht aus den vorhergehenden Ausführungen und sei daher hier nicht gesondert entwickelt. Ihr Bestand, im Zuge der Ausbildung des stationären Zustandes, ist der Ausdruck der Konkurrenz der $J^+ + H_2O_2 \rightarrow J^- + O_2$-Reaktion mit der $J^+ + J^- \rightarrow J_2$-Reaktion bei (I), mit der $J^+ + H_2O_2 \rightarrow HJO_3$-Reaktion bei (II) und ist, sollen (I) und (I*), (II) und (II*) in praktisch stöchiometrischem Ausmaß vorliegen, an die Bedingungen geknüpft:[30]

$$\text{ad (I), (I*):} \qquad v_{\bar{I}} - v_2 + v_5 \doteq 0,$$

$$\text{ad (II), (II*):} \qquad 2\,v_6 \doteq 10\,v_3 \doteq 5\,(v_1 - v_5).$$

Für das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Haupt- und Induktionsreaktion gilt, wie man leicht findet:

$$\frac{v_{(I)}}{v_{(I^*)}} \doteq \frac{v_{\bar{I}}}{2\,v_5 - v_2} =$$

$$= \frac{k_1\,[HJO]\,[H^+]\,[J^-]}{[H_2O_2]\left\{2\,[HJO]\left(k_5 + \frac{k_5'}{[H^+]}\right) - [JO_3^-]\,(k_2 + k_2'\,[H^+])\right\}}$$

$$\frac{v_{(II)}}{v_{(II^*)}} \doteq \frac{2\,v_6}{5\,v_5} = \frac{2\,k_6\,[H_2O_2]\,[H^+]\,[HJO]}{5\,[H_2O_2]\,[HJO]\left(k_5 + \frac{k_5'}{[H^+]}\right)} = \frac{2\,k_6\,[H^+]}{5\left(k_5 + \frac{k_5'}{[H^+]}\right)}.$$

[40] Eine Jod-Jodation-Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds im Sinne etwa der Jod-Jodion-Katalyse gibt es mithin nicht.

Man erkennt, daß das Ausmaß der Induktion im allgemeinen um so merkbarer sein wird, je kleiner $[H^+]$, gegenüber (I) auch je größer $[H_2O_2]$ ist. Wesentlicher ist, daß die Induktionsreaktion. J^- liefernd, (I) fördert, indem sie die mit ihr konkurrierende Parallelreaktion autokatalytisch beschleunigt, (II) aber bremst; dennim letzteren Falle steigt im allgemeinen durch die Lieferung von $J^- (= \zeta)$ das Produkt $\zeta\eta$, die Geschwindigkeit der Jodoxydation durch H_2O_2 ($k_1[J_2] - k_1[H^+]\zeta\eta$) zunächst verzögernd, schließlich praktisch vollständig hemmend. Es ist der Zustand, den *Liebhafsky*[27] sehr zutreffend dahin charakterisiert, daß „for the oxidation of iodine to iodate, such a reaction system passes through an infinite induction period". Diese Induktionsperiode wird, im Sinne obiger Beziehungen, durch Zusatz von Säure, ganz besonders aber durch Zusatz von Jodat, also des Reaktionsproduktes, gekürzt, indem Jodat nach (3*), [(3)] die Konzentration von J^- weitgehend herabdrückt und hierdurch der induktiven Bremsung entgegenwirkt.

So darf denn gesagt werden, daß die Herausschälung der vielen sich kreuzenden Reaktionslinien im System Wasserstoffsuperoxyd-Jodsäure, Jod das Reaktionenspiel in den Hauptzügen zu klären vermag, wenn auch mancherlei Fragen in Richtung numerischer Beziehungen der Lösung harren.

Zusammenfassung.

Es werden die Reaktionslinien dargelegt, die sich in einer Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure und Jod enthaltenden Lösung ausbilden. Diese sind in außerordentlicher Weise verschlungen, so daß hier im Hinblick auf den Umsatz prinzipiell zwischen bloß zwei Partnern — Jod bildet sich automatisch — ein besonders kompliziertes Reaktionenbild vorliegt. Sein Verhalten wird durch zwölf Koeffizienten beherrscht, von acht in wesentlicher Weise. Der Mechanismus der einzelnen Reaktionslinien wird im Sinne der electron-transfer-Theorie entwickelt und diskutiert.

Adsorptionsvorgänge an Ligninsubstanzen.

III. Mitteilung: Die Aufnahme von schwefeliger Säure.*

Von

Th. Kleinert.

us der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik Akt.-Ges., Lenzing, Ob.-Öst.

Eingelangt am 5. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Beim Sulfitaufschluß des Holzes kommt es, wie seit langem bekannt t, zunächst zur Bildung von festen Ligninsulfonsäuren,[1] die im weiteren erlauf von den Kochsäuren aus der Holzsubstanz herausgelöst werden. ach Untersuchung von *P. Klason*[2] und anderen Forschern[3] geht die lfonierung des Lignins bereits bei 50° C vor sich. Neuerdings haben *reudenberg*[4] und Mitarbeiter fraktionsweise die Auslösung des Lignins s Fichtenholz mit Bisulfitlösungen bei Temperaturen von 70° C unter-cht. Außer den nativen Ligninsubstanzen des Holzes können auch olierte Lignine[5] sulfoniert werden. Die Art der Ligninisolierung übt nen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Nach *Hägglund*[6] und Mitarbeitern kann selbst höher kondensiertes Salz-uregnein sulfoniert werden. Der Sulfonierungsgrad[7] nimmt in gewissen enzin mit steigender Reaktionszeit zu.

* Die vorliegenden Untersuchungen wurden zum größten Teil bereits hrend des Krieges durchgeführt. I. Mitteilung: Cellulosechemie **18**, 115 40); II. Mitteilung: Brennstoff-Chem. **22**, 1—2 (1941).

[1] *E. Hägglund*, Papierfabrikant **34**, 313 (1936).

[2] *P. Klason*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1761 (1925).

[3] *J. M. Cahoun, F. H. Yorston* und *O. Maas*, Canad. J. Res., Sect. B **17**, (1939).

[4] *K. Freudenberg, W. Lautsch* und *G. Piazolo*, Cellulosechemie **22**, 97 44).

[5] *E. Hägglund*, Holzchemie **1939**, 150 u. 151.

[6] *E. Hägglund* und *T. Johnson*, Biochem. Z. **202**, 440 (1928). — *E. Hägg-d*, Acta Acad. Aboensis math. physic. **2**, 10 (1922).

[7] *E. Hägglund* und *T. Johnson*, Pappers-Trävarutidskr. Finnland **16**, 282 34).

Da die Sulfonierung isolierter Lignine sowie der nativen Lignine der Holzsubstanz in mehrphasigen heterogenen Systemen erfolgt, müssen die Phasengrenzflächen auf die eigentlichen chemischen Reaktionen erheblichen Einfluß haben. Zum Studium dieser Erscheinungen wurde die Aufnahme von schwefeliger Säure aus verdünnten wäßrigen Lösungen durch die Holzsubstanz bzw. durch isolierte Lignine bei gewöhnlichen Temperaturen geprüft. Als Versuchsmaterial wurden einerseits unbehandeltes Fichtensägemehl, anderseits die Säurelignine I und II verwendet, wobei Lignin I durch Druckbehandlung von Fichtenholzspänen mit verdünnter Schwefelsäure bei erhöhten Temperaturen und Lignin II durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlichem Druck hergestellt worden war.

Zu den Untersuchungen wurde vom Fichtensägemehl jener Anteil verwendet, der wohl durch ein Sieb von 64 Maschen pro cm^2, nicht aber durch ein solches von 144 Maschen pro cm^2 hindurchgeht. Das Holzpulver hatte eine Feuchtigkeit von 9,9% und einen Aschengehalt von 0,49%. Säurelignin I hatte einen Wassergehalt von 9,8% und einen Aschengehalt von 0,55%, Säurelignin II einen Wassergehalt von 10,1% und einen Aschengehalt von 0,54%. Die Ligninproben wurden feinst gepulvert und mittels eines Siebes von 400 Maschen pro cm^2 von gröberen Anteilen befreit.

Bei den Versuchen wurden je 5 g der Substanzen mit je 100 ccm der verdünnten wäßrigen Schwefligsäurelösungen 24 Stunden lang unter Schütteln bei Zimmertemperatur reagieren gelassen. Die Trennung von Flüssigkeit und Bodenkörper erfolgte durch Filtration über Glassintertiegeln Schott 1 G 3. Die Bestimmung des Schwefligsäuregehaltes der Flüssigkeiten erfolgte durch Titration mit n 10 Jodlösung. Die Untersuchungsergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefaßt. Es bedeuten:

c Anfangskonzentration (Millimol SO_2 pro 100 ccm).
$c - x$ Gleichgewichts- oder Endkonzentration (Millimol SO_2 pro 100 ccm).
C_1 Schwefligsäuregehalt des Adsorptionsproduktes (Millimol SO_2 pro 100 g).
Q Teilungskoeffizient, d. h. Quotient aus C_1 und $c - x$.

Tabelle 1. Säurelignin I.

c	c — x	x	C_1	Q	$\lg \frac{c-x}{100}$	$\lg \frac{x}{5}$
0,22	0,04	0,18	3,6	90,0	— 7,83	— 3,32
1,05	0,43	0,62	12,4	28,8	— 5,45	— 2,09
2,20	1,30	0,90	18,0	13,3	— 4,34	— 1,72
10,20	8,20	2,00	40,0	4,9	— 2,50	— 0,92
22,62	19,20	3,42	62,4	3,3	— 1,65	— 0,38

Trägt man die Logarithmen der pro g Substanz aufgenommenen Mengen schwefeliger Säure, ausgedrückt in Millimolen, mit den entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen der Flüssigkeiten (Millimol/100 ccm) in Diagramme ein, dann ergeben sich für beide Säure-

Tabelle 2. Säurelignin II.

c	c — x	x	C_1	Q	$\lg \frac{c-x}{100}$	$\lg \frac{x}{5}$
1,04	0,61	0,43	8,6	14,1	— 5,10	— 2,45
1,97	1,31	0,66	13,2	10,1	— 4,33	— 2,03
5,53	4,68	1,85	37,0	7,0	— 3,06	— 0,99
14,74	11,20	3,54	70,8	6,3	— 2,19	— 0,35
29,20	23,80	5,40	108,0	4,5	— 1,44	+ 0,08

Tabelle 3. Holzmehl.

c	c — x	x	C_1	Q	$\lg \frac{c-x}{100}$	$\lg \frac{x}{5}$
0,465	0,335	0,085	1,70	5,08	— 5,699	— 4,075
0,745	0,603	0,142	2,84	4,71	— 5,111	— 3,561
0,97	0,83	0,14	2,8	3,37	— 4,792	— 3,575
1,436	1,290	0,146	2,92	2,27	— 4,240	— 3,534
2,97	2,74	0,23	4,6	1,68	— 3,597	— 3,079
6,375	6,010	0,365	7,3	1,21	— 2,812	— 2,617
14,40	13,67	0,73	14,6	1,07	— 1,990	— 1,924
35,40	34,48	0,92	18,4	0,53	— 1,065	— 1,693

gnine gerade Linienzüge. Damit ist die Gültigkeit der Adsorptions-eichung von *Freundlich* gegeben. Gleiches gilt mit einiger Annäherung uch für die Aufnahme der schwefeligen Säure durch die Holzsubstanz, n gegenständlichen Falle bis etwa zu Werten von 0,15 Millimol SO_2 ro g Holzmehl. Darüber hinaus nähert sich die Aufnahme einem ättigungswert, der etwa 0,2 Millimol SO_2 pro g Holzsubstanz beträgt. eringe Abweichungen in niederen Konzentrationsbereichen haben auptsächlich zwei Ursachen. Die wäßrigen Lösungen extrahieren aus er Holzsubstanz in geringen Mengen Stoffe, die selbst Jod verbrauchen. er Jodverbrauch beträgt, bezogen auf 5 g Holzmehl und 100 ccm lüssigkeit, etwa 0,33 ccm n/10 Jodlösung, entsprechend einer schein-aren SO_2-Menge von 0,015 Millimol. Anderseits ergeben sich geringe erluste von schwefeliger Säure durch Oxydation. Beim 24stündigen ersuch beträgt dieser Verlust, bezogen auf 100 ccm Lösung, 0,07 Milli-ol SO_2. Es dürfte sich um eine katalytische Oberflächenwirkung des fthaltigen Holzmehles handeln, ähnlich wie dies bei Cellulosefasern[8] ereits bekannt ist.

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor, daß der ulfonierungsreaktion der Ligninsubstanzen des Holzes eine Adsorption on schwefeliger Säure vorangeht. Diese Feststellung hat Bedeutung r die Hemmwirkung, die gewisse phenolische Inhaltsstoffe von Hölzern

[8] *D. Krüger* und *F. Oberlies*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 663 (1941).

und Rinden auf den Sulfitaufschluß ausüben. *H. Erdtman*[9] hat im schwer oder nicht aufschließbaren Kiefernkernholz 3,5-Dioxystilben (Pinosylvin) und dessen Monomethyläther aufgefunden und hat weiters gezeigt, daß das Holz nach der Extraktion dieser Phenole leicht aufgeschlossen werden kann. Anderseits wird normal aufschließbares Holz nach dem Imprägnieren mit diesen oder anderen mehrwertigen Phenolen, insbesondere solchen, die zwei Hydroxylgruppen in Metastellung enthalten, wie Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol, unaufschließbar, obwohl das Holz bei der Sulfitkochung zum Teil sulfitiert wird. Eine ähnlich ungünstige Wirkung entfalten phenolische Extraktstoffe von Fichtenrinden,[10] die bei der Lagerung des Holzes in der Rinde in die Außenschichten desselben übertreten können. Die Hemmwirkung der mehrwertigen Phenole beim Sulfitaufschluß ist um so stärker, je saurer[11] die Kochflüssigkeit ist. Wird Kiefernholz stufenweise zu erst mit schwach alkalischer[12] oder nur schwach saurer Natriumbisulfitlösung sulfitiert und erst dann mit normaler starker Kochsäure behandelt, dann läßt es sich restlos aufschließen.

Die Phenole werden nach den Untersuchungen von *H. Erdtman* beim Sulfitaufschluß mit den Ligninsubstanzen des Holzes kondensiert. Diesen Reaktionen muß aber ähnlich wie bei der Aufnahme der schwefeligen Säure eine Phenolanreicherung in den Grenzflächen der reagierenden Phasen vorangehen. In früheren eigenen Untersuchungen[13] war gefunden worden, daß die nativen Ligninsubstanzen des Holzes im Gegensatz zur Fasercellulose gelöste Phenole stark adsorbieren. In ergänzenden Untersuchungen[14] zeigte sich, daß die eine Hemmwirkung beim Sulfitaufschluß hervorrufenden mehrwertigen Phenole, wie Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol und andere, wesentlich stärker als einwertiges Phenol adsorbiert werden. Weiters wurde gefunden, daß die Adsorption p_H-abhängig ist und besonders in stark sauren Bereichen erfolgt. Als besonders interessantes Ergebnis zeigte sich, daß Holzmehl, das mit einer verdünnten wäßrigen Schwefligsäurelösung im Adsorptionsgleichgewicht steht, beim Hinzufügen von Phenolen des oben bezeichneten Typs diese zum Teil aufnimmt und dafür schwefelige Säure abgibt, und zwar um so

[9] *H. Erdtman*, Naturwiss. **27**, 130 (1939); Chem. Zbl. **1939 I**, 3819. — *H. Erdtman*, Svensk Papperstidn. **43**, 255 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 2837. — *H. Erdtman*, Liebigs Ann. Chem. **539**, 116 (1939).

[10] Svensk Papperstidn. **43**, 241 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 2837.

[11] *H. Erdtman*, Tekn. Tidskr. **70**, Kemi 22 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 707. — *H. Erdtman*, Cellulosechemie **18**, 83 (1940). — *E. Hägglund*, Österr. Chemiker-Ztg. **44**, 104 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 687.

[12] Engl. Pat. 5365 (1882), *J. A. Graham*. — *Bradley* und *McKeefe*, D. R. P. 375053 (1923).

[13] *Th. Kleinert*, Cellulosechemie **18**, 115 (1940).

[14] Bisher nicht veröffentlicht.

ehr, je saurer die Lösung ist. Phenole und schwefelige Säure treten ei den Adsorptionsvorgängen miteinander in Konkurrenz, wobei die ehrwertigen Phenole auch bei kleinen Konzentrationen wegen der ohen Teilungskoeffizienten bevorzugt adsorbiert werden. Die adsorbierten ehrwertigen Phenole kondensieren beim Sulfitaufschluß mit den Lignin-ubstanzen und hemmen deren Herauslösen aus der Holzsubstanz. Aus kalischen Phenollösungen findet am Holz keine oder nur eine geringe henoladsorption statt. Damit findet der oben zitierte zweistufige ufschluß des Kiefernholzes seine Erklärung. In der ersten Verfahrens-ufe, bei der alkalisch gearbeitet wird, erfolgt keine Adsorption, sondern esorption der phenolischen Inhaltsstoffe, gleichzeitig aber verläuft ie Sulfitierung des Holzes. An den Phasengrenzflächen ist die Phenol-onzentration daher gering, so daß die den Aufschluß hemmenden ondensationsreaktionen unterdrückt werden.

Zusammenfassung.

Die Aufnahme von schwefeliger Säure aus verdünnten wäßrigen ösungen durch die Holzsubstanz bzw. durch isolierte Lignine bei ge-öhnlicher Temperatur erfolgt durch Adsorption. Ebenso erfolgt beim isulfitaufschluß des Holzes vor der Sulfonierung des Lignins eine dsorption von schwefeliger Säure. In ähnlicher Weise geht der Hemmwir-ung gewisser phenolischer Stoffe eine Adsorption derselben voraus.

Adsorptionsvorgänge an Ligninsubstanzen.

IV. Mitteilung: Die Aufnahme von Aldehyden.*

Von

Th. Kleinert.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik Akt.-Ges., Lenzing, O.-Öst.

(Eingelangt am 5. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

In früheren Untersuchungen über die Phenolaufnahme von Lignin[1] und ligninhaltigen Braunkohlen[2] konnte gezeigt werden, daß es sich dabei um Adsorptionsvorgänge handelt, die der *Freundlich*schen Adsorptionsgleichung entsprechen. Die Phenolaufnahme von Ligninsubstanzen ist für die Herstellung von Ligninkunststoffen von technischem Interesse. Ähnliches gilt auch für die Einwirkung von Aldehyden auf Ligninsubstanzen, welche den Gegenstand verschiedener Patentschriften[3] bildet.

Durch die vorliegende Arbeit sollte untersucht werden, ob Aldehyde in ähnlicher Weise wie Phenole von isolierten Ligninsubstanzen aufgenommen werden und so die weitere Aldehydeinwirkung beeinflußt wird. Die Versuche wurden unter Verwendung von Säureligninen durchgeführt, da diese in den verwendeten Aldehydlösungen praktisch unlöslich sind. Säurelignin I war aus Holzsubstanz durch Druckbehandlung mit verdünnter Schwefelsäure bei erhöhten Temperaturen, Säurelignin II durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlichem Druck erhalten worden. Die verwendeten Ligninproben entsprechen technischen Holzverzuckerungsrückständen.

Die Ligninproben waren feinst gepulvert und gingen restlos durch ein Sieb von 400 Maschen pro cm². Säurelignin I hatte einen Wassergehalt

* Die vorliegenden Untersuchungen wurden zum größten Teil bereits während des Krieges durchgeführt. I. und II. Mitteilung s. Fußnote 1 und 2. III. Mitteilung: Mh. Chem. **80**, 135 (1949).

[1] *Th. Kleinert*, Cellulosechemie **18**, 115—118 (1940).

[2] *Th. Kleinert*, Brennstoff-Chem. **22**, 1—2 (1941).

[3] U. S. A. Pat. 1750903; 2201797 und andere.

on 9,8% und einen Aschengehalt von 0,55%, Säurelignin II einen Wasser-ehalt von 10,1% und einen Aschengehalt von 0,54%. Es wurde die Aufnahme on Formaldehyd und Furfuraldehyd untersucht. Die Formaldehydlösungen urden durch Verdünnen von frisch destillierter methylalkoholfreier Form-dehydlösung des Handels hergestellt, die Furfurollösungen durch Auf-sen entsprechender Mengen frisch destillierten Furfurols in destilliertem asser. Zu den Versuchen wurden je 100 ccm der verschieden stark ver-ünnten Lösungen auf je 5 g fein gepulvertes Lignin unter häufigem Um-hütteln bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes bei gewöhnlichen emperaturen einwirken gelassen. Dann wurden die beiden Phasen durch ltration getrennt und die Restflüssigkeiten auf ihren Aldehydgehalt unter-cht. Die Bestimmung des Formaldehydgehaltes erfolgte jodometrisch[4] it alkalischer Jodlösung, die Bestimmung des Furfurolgehaltes auf bromo-etrischem[5] Wege. Die Untersuchungsergebnisse sind in den folgenden abellen angegeben. Es bedeuten:

c Aldehydanfangskonzentration (Millimol pro 100 ccm).
$c - x$ Gleichgewichts- oder Endkonzentration (Millimol pro 100 ccm).
C_1 Aldehydgehalt in Millimol pro 100 g Lignin.
Q Teilungskoeffizient, d. h. Quotient aus C_1 und $c - x$.

Tabelle 1. Formaldehydaufnahme.

	c	c — x	x	C_1	Q
Lignin I	2,07	1,95	0,12	2,40	1,23
„ I	4,15	3,97	0,18	3,6	0,91
„ I	20,66	20,18	0,48	9,6	0,48
„ I	103,64	101,35	2,29	45,8	0,45
„ I	169,70	166,00	3,70	74,0	0,45
„ I	245,28	241,07	4,21	84,2	0,35
Lignin II	3,40	3,91	0,09	1,80	0,46
„ II	8,04	7,76	0,28	5,6	0,72
„ II	37,16	36,45	0,71	14,2	0,39
„ II	75,8	74,4	1,4	28,0	0,40
„ II	159,6	156,4	3,2	64,0	0,41

Wie die Untersuchungsergebnisse (Tabelle 1) zeigen, sind bei der ormaldehydaufnahme von Säureligninen aus verdünnten wäßrigen ösungen die Teilungskoeffizienten nur wenig von den Formaldehyd-nzentrationen abhängig. Die Bedingungen der Adsorptionsgleichung erden nicht erfüllt; es können daher Adsorptionsvorgänge nur in einem ringen Maße vorliegen. Die Untersuchungen deuten darauf hin, daß i der Formaldehydaufnahme von Säureligninen hauptsächlich Lösungs-eichgewichte auftreten. Die Adsorption geringfügiger Anteile polymeri-

[4] *E. Merck*, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, S. 206. 39.
[5] Merkblatt 9 der Faserstoff-Analysenkommission des Vereins der llstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure.

sierten Formaldehyds tritt demgegenüber zurück. Bei diesen Anteilen handelt es sich um niedere Glieder der Polyoxymethylendihydrate, die nach Untersuchungen von *H. Staudinger*[6] und Mitarbeitern in wäßrigen Formaldehydlösungen enthalten sind. In den untersuchten, stark verdünnten Lösungen ist dieser Anteil jedoch zu vernachlässigen. Bei älteren Molekulargewichtsbestimmungen[7] wäßriger Formaldehydlösungen wurden Werte gefunden, die nur wenig über dem Molekulargewicht von monomolekularem Formaldehyd liegen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit kinetischen Untersuchungen[8] über die beim Verdünnen von Formaldehydlösungen sich abspielenden Depolymerisationsvorgänge. Demzufolge ist in stark verdünnten wäßrigen Lösungen der Formaldehyd in monomolekularer Form vorhanden. Bei den vorliegenden Untersuchungen der Formaldehydaufnahme aus stark verdünnten Lösungen handelt es sich demnach um monomolekularen Aldehyd. Diese Aufnahme erfolgt nach obigen Befunden nach dem *Henry*schen Gesetz.

Wesentlich anders erfolgt die Aufnahme von Furfurol in stark verdünnten Lösungen (s. Tabelle 2).

Tabelle 2. Furfurolaufnahme.

	c	c — x	x	C_1	Q	$\lg \frac{c-x}{100}$	$\lg \frac{x}{5}$
Lignin I	4,77	3,27	1,50	30,0	9,17	— 3,42	— 1,20
„ I	9,70	7,15	2,55	51,0	7,15	— 2,64	— 0,67
„ I	21,04	16,74	4,30	86,0	5,14	— 1,79	— 0,15
Lignin II	2,14	1,20	0,94	18,8	15,7	— 4,42	— 1,67
„ II	10,18	6,84	3,34	66,8	9,77	— 2,68	— 0,40
„ II	19,93	14,20	5,73	114,6	8,07	— 1,95	+ 0,14
„ II	40,00	29,40	10,60	212,0	7,21	— 1,22	+ 0,75

Wie die Tabellenwerte erkennen lassen, entspricht die Furfurolaufnahme von Säurelignin der Adsorptionsisotherme von *Freundlich*. Die Logarithmen der Gleichgewichtskonzentrationen und der Furfurolgehalt der Adsorptionsprodukte ergeben in Diagramme eingesetzt gerade Linien, wie es die Adsorptionsgleichung verlangt. Die Formaldehyd- und Furfurolaufnahme von isolierten Säureligninen aus wäßrigen Lösungen erfolgt demnach in verschiedener Weise. Dieses unterschiedliche Verhalten könnte durch die mit der Aldehydgruppe verbundene organische Rest-

[6] *H. Staudinger, R. Signer, H. Johner, M. Luthy, W. Kern, D. Russidis* und *O. Schweitzer*, Liebigs Ann. Chem. **474**, 240 (1929).

[7] *B. Tollens* und *F. Mayer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1566, 3503 (1888). — *K. Kraut*, Liebigs Ann. Chem. **258**, 100 (1890). — *F. M. Litterscheid* und *K. Thimme*, Liebigs Ann. Chem. **334**, 7, 43 (1904).

[8] *A. Skrabal* und *R. Leutner*, Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 235 (1937). — *M. Wadano, C. Trogus* und *K. Hess*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 174 (1934).

ruppe, aber auch durch eine verschieden starke Beeinflussung der ldehydgruppe durch das Lösungswasser bedingt sein. Die Bildung on Polyoxymethylendihydraten in wäßrigen Formaldehydlösungen ßt erkennen, daß zwischen der Aldehydgruppe des Formaldehyds und em wäßrigen Anteil Wechselwirkungen bestehen, in deren Folge es ur Entwicklung einer Alkoholfunktion[9] kommt. Letztere dürfte der rund für das abweichende Verhalten des Formaldehyds sein, da eine nliche Beeinflussung der Aldehydgruppe beim wenig löslichen Furfurldehyd nicht anzunehmen ist.

Zusammenfassung.

Die Formaldehyd- und Furfurolaufnahme von isolierten Säureigninen aus verdünnten wäßrigen Lösungen erfolgt in verschiedener Weise, und zwar entspricht erstere annähernd Lösungsgleichgewichten (*Henry*sches Gesetz), letztere dagegen reinen Adsorptionsgleichgewichten.

Richtungsabhängige UV-Absorption und Chromophore in höher orientiertem* Seidenfibroin.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

E. Schauenstein, J. O. Fixl und **O. Kratky.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Eingelangt am 27. Dez. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Mißt man das ultraviolette Absorptionsspektrum von Seidenfibroin, us dem Spinnschlauch spinnreifer Raupen entnommen und noch im ativen Zustand mittels eines Gefriermikrotoms in $4\,\mu$ dicke Blättchen schnitten wurde, so erhält man eine Bande, die mit dem u. a. von *oliday*[1] gemessenen Lösungsspektrum des Tyrosins bei $p_H = 8{,}8$ quantativ übereinstimmt. Eine Messung des p_H-Wertes der Hämolymphe r Raupe unter Stickstoff mittels Glaselektrode und Ultra-Jonograph gab den Wert von $p_H = 8{,}7$.

Es absorbiert somit im Spektrum des Seidenfibroins im Gebiet zwischen 00 bis 4500 mm^{-1} praktisch nur der Tyrosinchromophor, dessen Abrption durch die Peptidbindung in keiner Weise beeinflußt wird. Wie i Aktomyosin[2] können demnach auch beim Seidenfibroin die Angaben

[9] *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 248 d 235. Berlin: Springer-Verlag. 1932.

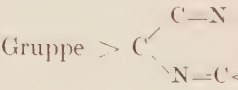
* Unter „höherer Orientierung" ist eine Ausrichtung der Mizellen nach ngsachse und Querdimensionen gemeint (*Kratky* und *Kuriyama*[5]).

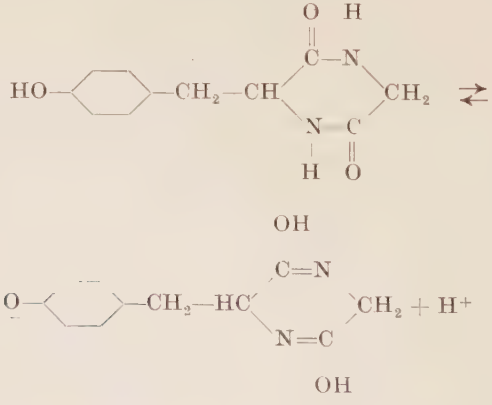
[1] *E. R. Holiday*, Biochem. J. **30**, 1803 (1936).

[2] *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, J. Polymer Science (im Druck).

von *Anslow* und *Nassar*[3] sowie *Mohler*[4] bezüglich einer Eigenabsorption der Peptidbindung im Gebiet von zirka 3600 mm^{-1} (280 $m\mu$) in keiner Weise bestätigt werden.

Legt man die native Spinndrüse wenige Sekunden in 2%ige Essigsäure, so werden die Präparate dehnbar.[5] Der Einfluß dieser Säure äußert sich im Absorptionsspektrum von analog geschnittenen ungedehnten Folien in einer Senkung um 0,04 in $\log m$ bei der Wellenzahl des Minimums und einer hypsochromen Verschiebung um 30 ν'.[6] Dies bedeutet eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes des phenolischen OH im Tyrosin entsprechend einer p_H-Änderung von 8,8 auf 8,6. Dehnt man die mit 2%iger Essigsäure behandelte Spinndrüse unter gleichzeitigem Walzen, so verflacht sich die Absorptionskurve durch Heben des Minimums ohne Veränderung der Wellenzahl. Dabei ergeben sich nun Kurven, die sich durch etwaige Änderung des Dissoziationsgleichgewichtes des phenolischen OH im Tyrosin sicher *nicht* interpretieren lassen. Die flachen Absorptionskurven lassen sich vielmehr nur mit dem Auftreten einer zusätzlichen Absorption erklären. Durch Subtraktion der Absorption des nativen Seidenfibroins bzw. Tyrosins bei $p_H = 8{,}8$ von der gedehnter Fibroinfilme erhält man eine Differenzkurve mit einem scharfen Maximum bei 4050 mm^{-1}.

Wenn auch eine endgültige Zuordnung dieser Differenzbande noch nicht möglich ist, so erscheint die Annahme naheliegend, daß sie der chromophoren Gruppe  angehört, zumal die gleiche Bande im Spektrum des Glycyl-tyrosinanhydrids



[3] *G. A. Anslow* und *S. C. Nassar*, J. opt. Soc. Americ. **3**, 118 (1941).

[4] *H. Mohler*, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung. Jena: Gustav Fischer. 1943.

[5] *O. Kratky* und *S. Kurigama*, Z. physik. Chem., Ser. B **11**, 363 (1931).

[6] Der Extinktionsmodul m ist definiert als der Quotient E/d (E = Extinktion, d = Schichtdicke in cm).

[7] *E. Bürgermeister* und *E. Schauenstein*, bisher unveröffentlichte Versuche.

i $p_H = 8{,}8$ auftritt[7] und anderseits eine Absorption der $\diagdown C{=}N\text{-}$ ruppe bei $\nu' = 4000\ mm^{-1}$ durchaus möglich erscheint.[8]

Die Hebung des Minimums schwankt zwischen den Werten von og $m = 0{,}03$ bis 0,16 unter noch nicht geklärten Bedingungen, wobei jedoch auf ein ganz bestimmtes Verhältnis von Walzung zu Dehnung zukommen scheint, während bloßes Walzen oder Dehnen allein zu inem meßbaren Effekt führt.

Untersucht man derart gewalzt-gedehnte Präparate mit polarisiertem V-Licht[9] (d. h. mit nur zwei jeweils normal aufeinander schwingenden ktoren), so zeigt sich:

1. Ist die Schwingungsebene eines Vektors parallel zur Dehnungsrichtung s Filmes, erhält man das Tyrosinspektrum ohne meßbare Beteiligung der satzabsorption. Der parallel zur Dehnungsrichtung schwingende Vektor rd stärker absorbiert als der normal dazu schwingende (Tabelle 1) og $m \simeq 0{,}1$).

2. Bei einem Winkel von 25 bis 65° zwischen Dehnungsachse und Schwingsebene des Lichtvektors tritt das flache überlagerte Band auf, wobei Absorptionsintensität der beiden zueinander normal schwingenden ktoren innerhalb der Fehlergrenze ($\pm$ 0,03 log m) übereinstimmt.

3. Bei Winkeln von 0 bis 25° zwischen Dehnungsachse und Schwingungsene des Lichtes zeigt das Spektrum den zu erwartenden Übergangstyp.

Tabelle 1.

Seidenfibroinfilm gewalzt, gedehnt	Extinktionserhöhung in log m $\nu' = 3950\ mm^{-1}$
Präparat I.....	0,15
„ II.....	0,06
„ III.....	0,07
„ IV	0,12
„ V	0,15

Höher orientierte Seidenfibroinfilme zeigen demnach eine *doppelte* chtungsabhängigkeit der Lichtabsorption, und zwar — nach 1. — vorgerufen durch die anisotrope Absorption des bei Dehnung und alzung orientierten Tyrosinchromophors, und — nach 2. — durch s Auftreten einer neuen Absorption innerhalb eines bestimmten Winkelreiches zur Kettenachse.

In Anbetracht der noch nicht erschöpfend untersuchten Verhältnisse der Anregung auch der einfachen Chromophore, wie $> C{=}C <$, $C{=}N{-}$, $> C{=}O$, durch polarisiertes Licht erscheint es derzeit noch

[8] *G. Kortüm*, Z. physik. Chem., Ser. B **43**, 271 (1939).

[9] Die bisher angewendete Messmethode beruht im wesentlichen auf den gaben von *G. Scheibe*, Z. Elektrochem. **49**, 372 (1943).

nicht möglich, die beobachteten Erscheinungen endgültig und quantitativ zu interpretieren. Alle bisherigen Ergebnisse sprechen jedoch dafür, daß daraus neue Erkenntnisse über die Struktur der Faserproteine und die Energiefortleitung in Eiweißkörpern erwartet werden dürfen.[10]

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

Spektrographischer Nachweis von Diketopiperazinen im Seidenfibroin.

(Vorläufige Mitteilung.)

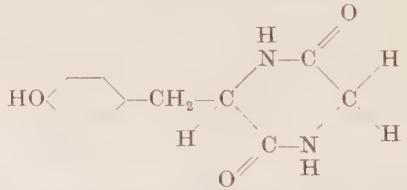
Von

J. O. Fixl und **E. Schauenstein.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 10. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Wie in der vorangegangenen kurzen Mitteilung[1] dargelegt wurde, erweist sich das ultraviolette Absorptionsspektrum von nativem Seidenfibroin als quantitativ identisch mit dem Tyrosinspektrum in wäßriger Lösung. Dieses Ergebnis beweist, daß die Absorptionsbande des Tyrosins durch die Peptidbindung nicht meßbar beeinflußt wird. An Hand des aufgenommenen Spektrums von Glycyl-tyrosinanhydrid



kann damit aber auch als erwiesen gelten, daß im nativen Seidenfibroin kein meßbarer Anteil der Tyrosinmoleküle an Diketopiperazinringe gebunden vorliegt. So weit also die Bindung der Tyrosinmoleküle pars pro toto als Maß für den Bindungszustand im Gesamtprotein angesehen werden darf, ist nach unseren Messungen die primäre Anwesenheit von Diketopiperazinen im nativen Protein auszuschließen.

Dieser Sachverhalt ändert sich jedoch bei einer Alkalibehandlung von Seidenfibroin wesentlich: Während kalte, 0,5%ige Natronlauge bei Zimmertemperatur das Spektrum von Fibroinfilmen in das Lösungsspektrum von Tyrosin bei einem p_H-Wert von 9,2 überführt, verändert

[10] *K. Wirtz*, Z. Naturforsch. IIb, H. 3/4 (1947).

[1] *E. Schauenstein, O. Fixl* und *O. Kratky*, Mh. Chem. **80**, 143 (1949).

e gleich konzentrierte Lauge nach kurzem Erwärmen auf 60 bis 70° C
s Spektrum grundlegend: *Man erhält nun quantitativ das Spektrum*
s Glycyltyrosinanhydrides bei einem p_H*-Wert von 13.* Bemerkenswert
, daß die Reaktion unterhalb 40° praktisch nicht eintritt, während sie
mittelbar nach Erreichen der Temperatur von 60° fast augenblicklich
r sich geht.

Daß es sich hierbei tatsächlich um Diketopiperazine handelt, wurde
nmehr an Hand der charakteristischen p_H-Abhängigkeit des Absorptions-
ektrums von Glycyltyrosinanhydrid nachgewiesen.

1. Entfernt man die in den Film eingedrungene Natronlauge durch
swaschen im fließenden Wasser, so erhält man quantitativ das Spektrum
s Glycyltyrosinanhydrids, das einem p_H-Wert von 6,3 entspricht und
e typische Extinktionserhöhung des Absorptionsminimums und Rot-
rschiebung des kurzwelligen Maximums aufweist.

2. Behandelt man einen solchen Film mit Phosphatpuffer vom p_H 8,8,
ergibt sich ebenfalls das diesem p_H entsprechende Spektrum des
ketopiperazins.

3. Trocknet man einen mit Natronlauge behandelten Seidenfibroin-
m an der Luft, so resultiert das Spektrum von Glycyltyrosinanhydrid,
s einem p_H-Wert von 8,8 entspricht.

Eine weitere Einwirkung von Natronlauge führt nunmehr erwartungs-
mäß einen Abbau der Diketopiperazinringe herbei: Nach 24stündiger
nwirkung unter mehrmaligem Erwärmen erhält man wieder quantitativ
s normale Spektrum von l-Tyrosin bei p_H 13.

Tabelle 1.

	1-Tyrosin p_H13	Glycyltyrosin-anhydrid p_H13	Seidenfibroin, mit 0,5% NaOH behandelt	
			2 Min. bei 65°	nach 24 St.
$m_{max} - \log m_{min}$ ..	0,30	0,20	0,22	0,30
ax	3400	3440	3430	3400
in	3720	3660	3670	3710

Wenn auch über die Wirkungsweise des Alkali bzw. den Bildungs-
echanismus der Diketopiperazinringe noch keine näheren Aussagen
glich sind, so kann doch bereits gesagt werden, daß die Natronlauge
t sekundär zu einer irreversiblen Bildung solcher Diketopiperazine
rt, wie sie auch in der Tat von *Abderhalden*[2] beim Alkaliabbau von
denfibroin auf chemisch-präparativem Weg isoliert worden sind.
Allerdings ist hierbei im Gegensatz zu der Ansicht *Abderhaldens* eine

[2] *E. Abderhalden*, Lehrbuch der physiologischen Chemie. Wien: Urban
warzenberg. 1944.

sekundäre Bildung nicht auszuschließen, sondern hier experimentell mit Sicherheit nachgewiesen worden.

Die Untersuchungen werden weitergeführt und an dieser Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XIX., vorläufige Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin IV.

Von

A. Zinke, G. Zigeuner und G. Weiss.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 13. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

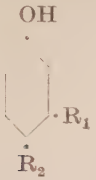
Unsere Arbeiten über die Härtung von Phenolen mit Hexa führten zum Ergebnis, daß als Zwischenprodukte dieser Reaktion Poly-(oxy-benzyl-)amine entstehen. Die bisher untersuchten monoreaktiven Phenole, das 2,4-Dimethylphenol[1] und das 2,6-Dimethylphenol,[1, 2] lieferten eine kristallisierbare Di- bzw. Tri-(oxy-benzyl-)aminoverbindung. Diese Zwischenprodukte gehen beim Erhitzen für sich oder glatter beim Erhitzen mit einem Überschuß an Ausgangsphenol unter Abspaltung von Methylamin bzw. Ammoniak in Diphenylmethanverbindungen[1, 2] über. Analog verhalten sich die Zwischenprodukte von polyreaktiven Phenolen.[3]

Um diese Erkenntnisse weiter zu sichern, dehnten wir unsere Versuche auf einige andere Phenole aus. Das 2,4-Dichlorphenol reagiert bei der Härtung mit Hexa analog dem 2,4-Dimethylphenol; es gelang sowohl die entsprechende Dibenzylaminoverbindung zu fassen als auch den Übergang in das Diphenylmethanderivat zu bewerkstelligen. Durch dieses Versuchsmaterial dürfte der Ablauf der Härtungsreaktion mit Hexa bei monoreaktiven Phenolen genügend geklärt sein.

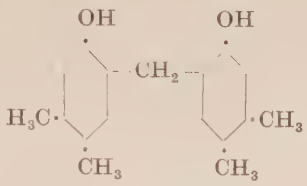
Um den Reaktionsablauf bei polyreaktiven Phenolen näher kennen zu lernen, führten wir Versuche mit 3,4-Dimethyl-, p-tert.-Butyl-phenol und Phenol aus. Die Phenole I und II liefern bei einer Reaktionstemperatur von etwa 130 bis 140° mit Hexa Härtungsprodukte, die aus Lösungsmitteln als mikrokristalline, schwach gelbe Substanzen erhalten werden können. Sie bestehen den Ergebnissen der Mol.-Gew.-Bestimmungen und den N-Werten nach aus Verbindungen, die durchschnittlich aus vier bis fünf durch Dimethylenaminobrücken verketteten Phenolkernen

[1] *A. Zinke* und *St. Pucher*, Mh. Chem. **79**, 26 (1948).
[2] *A. Zinke, G. Zigeuner* und *G. Weiss*, Mh. Chem., im Druck.
[3] *A. Zinke* und *F. Hanus*, Mh. Chem. **78**, 311 (1948).

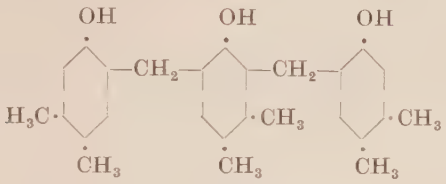
fgebaut sind. Diese Auffassung wird durch die Feststellung gesichert, ß sie beim Härten mit entsprechenden Mengen der Ausgangsphenole -freie Endprodukte liefern, aus denen sich z. B. die Verbindungen II und IV)[4] isolieren ließen.



I, $R_1=R_2=-CH_3$
II, $R_1=H$, $R_2=-C(CH_3)_3$



III



IV

Beim Erhitzen der Härtungsprodukte ohne Zusatz von Ausgangs-enol vermindert sich zwar auch der Stickstoffgehalt durch Abspaltung n Methylamin bzw. Ammoniak, jedoch sind die Endprodukte wesent-h tiefer (orangerot bis rotbraun) gefärbt und enthalten noch immer ickstoff. Solche auf höhere Temperaturen für sich erhitzte Härtungs-odukte verlieren auch beim weiteren Härten mit überschüssigem sgangsphenol den Stickstoff nicht vollständig. Dies führte uns zur rmutung, daß die Art der Stickstoffbindung eine Änderung erfahren t. *Duff* und *Bills*[5] haben nun gezeigt, daß beim Erhitzen von β-Naphthol t Hexa in Eisessig ein Azomethin entsteht, das durch Salzsäure zum -Naphtholaldehyd hydrolysiert werden kann. Eine analoge Spaltung eiden auch die von uns bei höherer Temperatur ohne Phenolüberschuß rgestellten Härtungsprodukte. Wir konnten als Spaltprodukte die sprechenden Phenolmonoaldehyde fassen, ein Beweis, daß tatsächlich omethinbindungen vorhanden waren. Auch das Phenol selbst liefert nliche Resultate. Auffallend ist nur, daß aus den Härtungsprodukten s Phenols mit Hexa bisher nur die Isolierung von Salicylaldehyd d p-Oxy-benz-aldehyd, nicht aber die von Poly-aldehyden gelang.

Unsere Auffassung, daß bei der Härtung von Phenolen mit Hexa zunächst y-benzylamin-ketten entstehen, die durch weiteres Härten mit einem

[4] Strukturbeweis s. *E. Ziegler* und *E. Zigeuner*, „Spaltungen mittels zoniumverbindungen, III. Mitt.", Mh. Chem., im Druck.
[5] *J. C. Duff* und *E. J. Bills*, J. chem. Soc. London **1934**, 1305.

Überschuß Phenol in N-freie Endprodukte übergehen, in denen die Phenolkomplexe durch Methylenbrücken verknüpft sind, wird auch durch die neuen Ergebnisse bestätigt. Unsere Versuche lassen aber auch eine gewisse Analogie im Verhalten der Poly-(oxy-benzyl-)äther, den Zwischenprodukten der Resolhärtung, und dem der Poly-(oxy-benzyl-)amine, den Zwischenprodukten der Hexahärtung, erkennen. Di-(oxy-benzyl-)äther liefern beim Erhitzen für sich Diphenylmethanverbindungen, Phenolaldehyde, methylierte Phenole, Diphenyläthane und Chinonmethide.[6] Di- und Tri-benzylamin[7] geben bei der thermischen Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak Toluol, Dibenzyl, Stilben und Lophin[7] (2,4,5-Triphenyl-imidazol[8]).

Die Ursache der Verharzung von Resolen und die der Bildung von Harzen aus Phenolen und Hexa liegt demnach im besonderen chemischen Charakter der Phenolalkohole bzw. Oxy-benzylamine. Diese Auffassung wollen wir durch zusätzliches Studium des Verhaltens von Oxy-benzylaminen noch experimentell begründen.

Über die Wachstumsfähigkeit inhomogener Polymerisate.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach, H. Preußler und H. Karlinger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Febr. 1949.)

Über die Bildung inhomogener Mischpolymerisate aus Styrol und p-Divinylbenzol und über ihre Wachstumsfähigkeit in Styrol wurde schon berichtet.[1] Wir haben weitere Versuche über den Wachstumsvorgang ausgeführt.

Als „Keime" wurden Stücke von ohne Peroxydzusatz rein thermisch erhaltenen inhomogenen Styrol-p-Divinylbenzolmischpolymerisaten verwendet. Alle Wachstumsversuche, außer jenen zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit, wurden bei

[6] *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 151 (1944).

[7] *L. Brunner*, Liebigs Ann. Chem. **151**, 133 (1869).

[8] *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. XXIII, S. 318.

[1] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **78**, 293 (1948). — Inzwischen haben wir noch von folgenden, in der ersten Mitteilung nicht zitierten Arbeiten Kenntnis erhalten, die sich mit dem gleichen Gegenstand befassen: *John W. Zemba* und *Gerald H. Coleman*, U. S.-Patent 2311615 (16. Febr. 1943). — *Edgar C. Britton*, *Gerald H. Coleman* und *John W. Zemba*, U. S.-Patent 2331263 (5. Okt. 1943). — *Edgar C. Britton*, *Harry Borden Marshall* und *Walter J. le Fèvre*, U. S.-Patent 2341175 (8. Febr. 1944). — *R. F. Dunbrook*, India Rubber World, Nov. 1947 et seq. (Auszug von *G. S. Whitby*). — Technical Data Bulletin, Exp. Monomer Q-302.4 (Divinylbenzene). The Dow Chemical Company.

° C ausgeführt. Es wurde für möglichst weitgehenden Sauerstoff-sschluß gesorgt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1. *Die Geschwindigkeit* des Wachstums wurde durch Einbringen des eimes mit dem Styrol in ein Dilatometer und Messung der Volums-ntraktion des Styrols bestimmt. Das Wachstum nimmt am Anfang t der Zeit zu, verläuft dann mit einigermaßen konstanter Geschwindig-it, die schließlich wieder abnimmt, aber auch nach sehr langer Zeit 0 Tage, Zunahme des Keimgewichtes auf das 160fache) nicht Null rd. Der Verlauf war in vielen Fällen ziemlich stetig, zeigte aber doch anderen Fällen große Schwankungen, z. B. bei einer Probe innerhalb n 20 Stunden einen Abfall auf etwa ein Fünftel des Wertes mit darauf-gendem Wiederanstieg. Daher kann auch die Temperaturabhängigkeit s Wachstums, selbst durch Messung mit ein und derselben Probe i verschiedenen Temperaturen, nicht sehr genau bestimmt werden. vischen 13 und 30° C beträgt der Temperaturkoeffizient im Mittel aus len Versuchen etwa 5,6 für 10°, ist also größer als der der homo-nen, thermischen Polymerisation.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit in dem Styrolvolumen, das der chsende Keim durch Quellung aufnimmt, ist bis zu 1000mal größer ohne Keim.

Das Wachstum erfolgt sowohl an der äußeren Oberfläche des Keimes auch im Inneren. Besonders augenfällig gemacht wurde das „innere" achstum z. B. dadurch, daß eine um den Keim befestigte, dünne Pla-drahtschlinge nicht überwachsen, sondern durch den Wachstumsvor-ng zerrissen wurde. Auch Sprengung des Glasgefäßes durch das wach-nde Polymere wurde gelegentlich beobachtet. Von Keimen, die aus r gleichen Probe stammen, wachsen im allgemeinen die locker gebauten cher als die kompakten.

2. *Temperaturbeständigkeit.* Die Wachstumsfähigkeit bleibt erhalten, nn die Keime vor dem Wachstumsversuch mit flüssiger Luft gekühlt, rch elf Tage auf 100° C, durch drei Tage auf 150° C oder 20 Stunden 260° C erhitzt wurden.

3. *Verzögerung* des Wachstums. $8{,}66 \cdot 10^{-5}$ Mole Chloranil pro Mol yrol verhinderten das Wachstum des Keimes während sieben Tagen lig; mit $4{,}33 \cdot 10^{-5}$ Molen Chloranil trat in der gleichen Zeit eine wichtszunahme des Keimes um 1%, mit $2{,}20 \cdot 10^{-5}$ Molen Chloranil e solche um 24% ein. Die Keime wurden dann aus der Chloranillösung fernt, ausgewaschen und in reines Styrol gebracht. Sie wuchsen nn normal; z. B. zeigte der bei Gegenwart von Chloranil nicht gewachsene im eine Gewichtszunahme von 14% in der Stunde.

$8{,}54 \cdot 10^{-5}$ Mole Chrysenchinon pro Mol Styrol verhindern das Wachs-n des Keimes ebenfalls völlig. Nach Zerstörung des Chrysenchinons rch UV-Bestrahlung erfolgte normales Wachstum. Azobenzol ist

ebenfalls ein wirksamer Verzögerer und auch Benzoylperoxyd scheint die Wachstumsgeschwindigkeit etwas herabzusetzen.

4. *Wachstum in anderen Monomeren.* Kein meßbares Wachstum erfolgt in α-Methylstyrol, in Vinylidenchlorid (mit und ohne Peroxyd), Vinylchlorid und in reinem Vinylacetat, das auch in homogener Phase unter diesen Bedingungen nicht polymerisiert. Dagegen wachsen die Keime in p-Chlorstyrol, in Styrol-Vinylidenchloridgemischen (und zwar mit steigendem Vinylidenchloridgehalt immer langsamer), in Methylmetacrylat (mit und ohne Benzoylperoxyd) und in Vinylacetat bei Zusatz von Benzoylperoxyd, wobei das Vinylacetat auch in homogener Phase polymerisiert.

Das Verhalten gegen Verzögerer sowie besonders das in Vinylacetat läßt den Schluß zu, daß die Primärreaktion des Wachstums in der Hauptsache nicht im Keim, sondern im Monomeren erfolgt. Die große Geschwindigkeit des Wachstums wäre dann dadurch zu erklären, daß für eine wachsende Kette, die mit einer Doppelbindung des Keims reagiert hat, die Abbruchswahrscheinlichkeit (Reaktion mit einer zweiten wachsenden Kette) durch die inhomogene Struktur des Keimes sehr klein geworden ist.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Universitätsplatz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

tzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden ihres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden anuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von nem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden, während die Vorlage in der sten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter anuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die orrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders sches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck findliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes ırch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle ›rachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, ıs auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen erden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch cht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist ıs Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien erwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 25 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung er Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim erlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen er Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks efristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monoraphien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im ahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der issenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, geınden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch öglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das echt vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den exten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer ürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuehlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

ehenk, P. W. und **Sabine Sterner.** Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Chlor und Schwefelwasserstoff 117

bel, E. Über die Reaktionslinien im System Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure, Jod 122

leinert, Th. Adsorptionsvorgänge an Ligninsubstanzen. III. Mitteilung: Die Aufnahme von schwefeliger Säure 135

leinert, Th. Adsorptionsvorgänge an Ligninsubstanzen. IV. Mitteilung: Die Aufnahme von Aldehyden 140

ehauenstein, E., J. O. Fixl und **O. Kratky.** Richtungsabhängige UV-Absorption und Chromophore in höher orientiertem Seidenfibroin. (Vorläufige Mitteilung.) 143

ixl, J. O. und **E. Schauenstein.** Spektrographischer Nachweis von Diketopiperazinen in Seidenfibroin. (Vorläufige Mitteilung.) 146

inke, A., G. Zigeuner und **G. Weiss.** Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. XIX., vorläufige Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin IV. 148

reitenbach, J. W., H. Preußler und **H. Karlinger.** Über die Wachstumsfähigkeit inhomogener Polymerisate. (Vorläufige Mitteilung.) 150

ILED IN STACKS

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Soeben erschien:

Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen

Von Prof. Dr. **P. Gombás**

Direktor des physikalischen Instituts der Universität für technische Wissenschaften in Budapest

Mit 59 Textabbildungen. VIII, 406 Seiten. 1949

S 186.—, sfr. 80.—, $ 18.60; geb. S 195.—, sfr. 85.—, $ 19.50

Heute ist die statistische Theorie des Atoms nach einer raschen Entwicklung so weit fortgeschritten, daß sie über viele Eigenschaften der Atome, Moleküle und der zusammenhängenden Materie Aufschluß geben kann. Das vorliegende Buch gibt eine Gesamtdarstellung der Theorie und ihrer Anwendungen im Lichte der modernen Forschung. Damit hat der Verfasser einen Weg zum tieferen Verständnis atomphysikalischer Probleme erschlossen, der wegen der Anschaulichkeit und des einfachen gedanklichen Aufbaues der Theorie (die notwendigen Vorkenntnisse beschränken sich auf die Kenntnis der elementarsten Regeln der Differential- und Integralrechnung) auch von jenen beschritten werden kann, die nicht mit dem komplizierten mathematischen Apparat vertraut sind, der sonst in der modernen Atomphysik unumgänglich ist.

Acta Physica Austriaca

Unter Mitwirkung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften herausgegeben von

K. W. Fritz Kohlrausch, Graz, und **Hans Thirring**, Wien

Schriftleitung: **Paul Urban**, Graz

Soeben erschien:

Band 2, Heft 3/4

(Schlußheft.) Ausgegeben im Februar 1949

Mit 45 Abbildungen. 188 Seiten

S 69.—, sfr. 30.—, $ 6.90

Inhaltsverzeichnis: **Thirring, H.**, Arnold Sommerfeld zum 80. Geburtstag. — **Cap, F.**, Über zwei Verfahren zur Lösung eindimensionaler instationärer gasdynamischer Probleme. — **Philipp, Elisabeth Maria**, Einfache Methode zur Messung von Dämpfungsänderungen bei Zentimeterwellen. — **Meyer, St.** und **Agathe Koss-Rosenqvist**, Weitere Bemerkungen zum Schema der chemischen Elemente. — **Porod, G.**, Die Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Form und Größe der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen, IV. — **Schedling, H.**, Experimentelle Überprüfung der Gültigkeit des *Stokes-Cunninghams*chen Gesetzes an in Stickstoff fallenden Selenkugeln des Durchmessers $6 \cdot 10^{-5} - 26 \cdot 10^{-5}$ cm. — **Kremenak, Berta**, Zur Frage der Genauigkeit der Radiumstandardpräparate. — **König, H. W.**, Dynamische Elektronenströmung unter dem Einfluß dynamischer Felder. — **Rüling, Johanna** und **Herma Gheri**, Neues Verfahren zur Messung von Krümmung und Streuwinkeln an Nebelkammerbahnen. — **Castelliz, L.** und **F. Halla**, Ferromagnetische Wechselwirkungen in Manganlegierungen. — **Jordan, P.**, Die empirischen Unterlagen der Theorie der Sternentstehung. — **Urban, P.** und **F. Schwarzl**, Zum Streuproblem von Nukleonen. — **Thirring, H.**, Über das mögliche Ausmaß einer radioaktiven Verseuchung durch die Spaltprodukte des U^{235}. — **Buchbesprechungen.**

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria